

Bestimmung von Molekülparametern
aus Messungen von Linienlagen
und Intensitäten im Ramaneffekt

Josef Gerhard Hochenbleicher

1977

Meinen Eltern gewidmet

Bestimmung von Molekülparametern aus
Messungen von Linienlagen und Intensitäten im Ramaneffekt

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt
von
Josef Gerhard Hochenbleicher
aus Fürstenfeldbruck

1977



1. Berichterstatter: Professor Dr. H. W. Schrötter
2. Berichterstatter: Professor Dr. H. Walther

Tag der mündlichen Prüfung: 1. August 1977

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
2.	Theoretische Betrachtungen zum Ramaneffekt	4
2.1	Allgemeine Grundlagen	4
2.2	Streuintensitäten von Rotations-Raman-linien	7
2.3	Intensität eines Schwingungsübergangs	9
3.	Das Acetylenmolekül	15
3.1	Besprechung der Energieniveaus	15
3.2	Auswahlregeln für Ramanübergänge	20
3.3	Berechnung der Linienlagen	23
3.3.1	Reines Rotationsspektrum	23
3.3.2	Die ν_4 -Bande	25
3.3.3	Die $2\nu_4$ -Bande	27
3.4	Berechnung der Raman-Streuintensitäten	29
3.4.1	Reines Rotationsspektrum	29
3.4.2	Linienstärken für die ν_4^1 Bande	35
3.4.3	Linienstärken für die $2\nu_4^2 - \nu_4^1$ Bande	36
3.4.4	Linienstärken für die $2\nu_4^0 - \nu_4^1$ Bande	38
3.4.5	Linienstärken für die $2\nu_4^0$ Bande	38
3.4.6	Linienstärken für die $2\nu_4^2$ Bande	39
4.	Registrierung und Diskussion der Spektren des Acetylenmoleküls	42
4.1	Aufbau der Raman-Apparatur	42
4.2	Durchführung der Messungen	46

4.3	Diskussion der Ramanspektren des Acetylenmoleküls	49
4.3.1	Reines Rotationsspektrum	49
4.3.2	Die ν_4 -Bande	55
4.3.3	Die $(2\nu_4)^{2,0}$ -Bande	59
4.3.4	Weitere Banden von C_2H_2	66
5.	Das Ramanspektrum von Fluor	70
5.1	Experimentelle Anordnung	70
5.2	Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse	71
6.	Das reine Rotations-Ramanspektrum von Brom	77
7.	Messung von Raman-Streuquerschnitten an Gasen im Nicht-Resonanzfall	82
7.1	Experimenteller Aufbau	82
7.2	Raman-Streuquerschnitte	83
7.3	Depolarisationsgrad	84
7.4	Meßverfahren	87
7.5	Relative normierte Raman-Streuquerschnitte	103
7.6	Der absolute Raman-Streuquerschnitt von Stickstoff	106
8.	Messung von Raman-Streuquerschnitten im Resonanzfall	111
8.1	Grundsätzliches zum Resonanz-Ramaneffekt	111
8.2	Resonanz-Raman-Streuquerschnitte	114
8.3	Meßapparatur und Meßverfahren	115
8.4	Relative normierte Raman-Streuquerschnitte und Absorptionsspektren einiger Gase	121

8.5	Raman-Streuquerschnitte von reinen Rotationslinien	129
9.	Zusammenfassung	135
	Literaturverzeichnis	139

1. Einleitung

Der Ramaneffekt bietet neben verschiedenen anderen Methoden eine Möglichkeit, Molekülkonstanten zu bestimmen. Die Auswertung und Analyse der Ramanspektren erfolgt dabei nach zwei verschiedenen Gesichtspunkten:

Zum einen können aus der Vermessung von Linienlagen Informationen über die Energieniveaus von Molekülen gewonnen werden.

Zweitens kann man aus der Bestimmung von Linienintensitäten zusätzliche Informationen erhalten, wie z.B. Übergangswahrscheinlichkeiten, Proben temperatur und Konzentration. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, Messungen von Linienlagen und Streuintensitäten im Ramaneffekt an Gasen durchzuführen. Dazu wurde eine Apparatur aufgebaut, mit der die Ramanspektren photoelektrisch registriert werden konnten.

Auf diese Weise wurde das Ramanspektrum des linearen Moleküls Acetylen aufgenommen, das auch besonders ausführlich diskutiert wird. Den Anstoß zu diesen Messungen und Berechnungen gaben Arbeiten von einigen Gruppen, z.B. von Fast und Welsh /16/, in denen aufgrund mangelnder Auflösung und photographischer Registrierung, die den Intensitätsverlauf in nichtlinearer Form darstellt, einige Unklarheiten in der Deutung der Spektren bestanden.

Weiter ließen die bisherigen theoretischen Erkenntnisse bei anderen linearen Molekülen /12/ die Erwartung zu, daß aus der Messung der bisher im Ramaneffekt noch nicht beobachteten Obertöne und Kombinationstöne neue Molekülparameter bestimmt werden können (Abschnitt 3 und 4).

Zu Beginn dieser Arbeit waren verschiedene Molekülkonstanten von Fluor noch unbekannt, z.B. die Anharmonizitätskonstante. Deshalb sollte versucht werden, die heiße Bande oder den Oberton der Grundschiwingung zu registrieren und daraus unter anderem diese Konstante zu bestimmen (Abschnitt 5).

Bisher war es nicht gelungen, die reinen Rotationsspektren von so schweren Molekülen wie Brom aufzulösen. Deshalb sollte das Spektrum der reinen Rotationen dieses Moleküls registriert und ausgewertet werden (Abschnitt 6).

Die Messung von Streuquerschnitten beschränkte sich bisher fast ausschließlich auf den sichtbaren Spektralbereich. Deshalb sollten Streuquerschnittsmessungen im UV-Bereich durchgeführt werden, um einen möglichen Resonanzanstieg nachweisen zu können. Gleichzeitig sollten sich diese Messungen auch über die sichtbaren Linien des Argon-Ionen-Lasers erstrecken, um einen Vergleich mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen zu ermöglichen (Abschnitt 7).

Bisher gab es sehr wenig Messungen von Raman-Streuquerschnitten von Schwingungslinien im Resonanzfall. Besonders die Abhängigkeit des Resonanzeffektes von der Absorption ist noch

kaum untersucht worden. Deshalb sollten die Streuquerschnitte der Schwingungslinien von Jod, Brom und Chlor bei verschiedenen Wellenlängen und damit bei verschiedener Absorption gemessen werden.

Keine Messungen gab es für die Streuquerschnitte der reinen Rotationslinien im Resonanzfall. Die Streuintensität eines reinen Rotationsüberganges ist von der Anisotropie $[\gamma_v']^2$, die eines Schwingungsübergangs sowohl vom Hauptwert $(\alpha_v')^2$ als auch von der Anisotropie $[\gamma_v']^2$ abhängig.

Deshalb sollten die Streuquerschnitte der reinen Rotationen von Brom, Jod und Chlor bei verschiedenen Wellenlängen gemessen werden, um sie mit den Streuquerschnitten der Schwingungslinien vergleichen zu können (Abschnitt 8).

2. Theoretische Betrachtungen zum Ramaneffekt

2.1 Allgemeine Grundlagen

Den Ramaneffekt kann man als einen inelastischen Stoß zwischen einem Photon und einem Molekül auffassen. Beim Stoß wird ein Teil der Energie des Photons auf das Molekül übertragen:

$$(1) \quad h c \nu_0 = h c \nu_s + h c \nu_j$$

mit h = Planck'sches Wirkungsquantum,

c = Lichtgeschwindigkeit,

ν_0 = Wellenzahl des einfallenden Photons,

ν_s = Wellenzahl des gestreuten Photons und

ν_j = Wellenzahl der Molekülschwingungen.

Quantenmechanisch läßt sich der Ramaneffekt als nicht weiter zerlegbarer Zweiphotonenprozeß verstehen. Das lichtstreuende, materielle Teilchensystem, z.B. ein Molekül, reagiert "gleichzeitig" mit zwei Photonen derart, daß das Photon, das der Erregerlichtquelle entstammt, vernichtet und das andere, das zur gestreuten Welle beiträgt, erzeugt wird. Nur formal kann man den Streuprozeß in zwei Einphotonen-Teilprozesse auflösen (siehe Abb. 1): Eine virtuelle Absorption eines Photons folgt oder geht zeitlich voraus einer virtuellen Emission eines gleichartigen oder verschiedenen Photons.

In der Molekülphysik werden die Energien molekularer Zustände genau vermessen und zugeordnet. Außerdem werden die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Zuständen bestimmt. Im Raman-

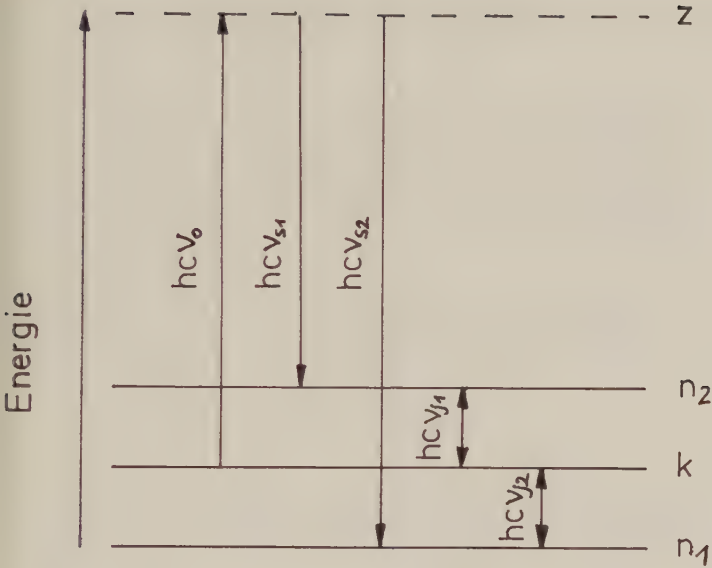


Abb. 1: Der Ramaneffekt im quantenmechanischen Bild

k	Anfangszustand
n_1, n_2	Endzustände
z	virtueller Zwischenzustand
ν_{s1}	Stokes-Linie
ν_{s2}	Anti-Stokes-Linie
$\nu_{j1,2}$	Molekülschwingungen

Das virtuelle Niveau z ist dabei im allgemeinen kein reeller Molekülzustand.

effekt ist dies gleichbedeutend mit der Bestimmung der Intensität der den Molekül-Schwingungszuständen zugeordneten Ramanlinien.

Eine zeitabhängige Störungsrechnung zweiter Ordnung /1,2,3/ zeigt, daß die Gesamtintensität des in den Raumwinkel 4π beim Übergang $k \rightarrow n$ gestreuten Lichtes durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$(2) \quad I_{kn} = N_k \cdot I_0 \cdot \frac{128\pi^5}{3} (v_0 - v_{kn})^4 \sum_{q,\sigma} |(\alpha_{q\sigma})_{kn}|^2 = N_k \cdot I_0 \cdot \overline{Q_{kn}}$$

mit

N_k = Zahl der Moleküle im Anfangszustand k ,

I_0 = Intensität des einfallenden Lichtes,

$(\alpha_{q\sigma})$ = Komponenten des Streutensors ($q, \sigma = x, y, z$),

$$(3) \quad (\alpha_{q\sigma})_{kn} = \frac{1}{h} \sum_{\tau} \left\{ \frac{\langle k | \mu_q | \tau \rangle \langle \tau | \mu_\sigma | n \rangle}{v_{\tau k} - v_0} + \frac{\langle k | \mu_q | \tau \rangle \langle \tau | \mu_\sigma | n \rangle}{v_{\tau n} + v_0} \right\}$$

$$(4) \quad \langle k | \vec{\mu} | \tau \rangle = \int \psi_\tau^* \vec{\mu} \psi_k d\tau,$$

ψ_r, ψ_k, ψ_n : Eigenfunktionen des Moleküls und

$\overline{Q_{kn}}$ gemittelter Streuquerschnitt (nach Mittelung über sämtliche Orientierungen der Moleküle im Raum);

sind die Zustände k und n entartet, gilt:

$$(5) \quad Q_{kn} = \frac{1}{g_k} \sum_{s,s'} Q_{ks,ns'}.$$

Dabei ist g_k das statistische Gewicht des Anfangszustandes. Die Summe erstreckt sich über alle entarteten Anfangszustände s und Endzustände s' .

2.2 Streuintensitäten von Rotations-Ramanlinien

Wie bei Placzek und Teller /4/ gezeigt wird, kann der symmetrische Streutensor in einen Spuranteil und in einen Anisotropieanteil zerlegt werden:

$$\alpha_{\rho\sigma} = \alpha^{(0)} \delta_{\rho\sigma} + \alpha^{(2)}_{\rho\sigma}$$

$$(6) \quad \text{mit } \alpha^{(0)} = \frac{1}{3} \sum_{\rho} \alpha_{\rho\rho}, \quad \rho, \sigma = x, y, z.$$

$\alpha^{(0)}$ ist ein Tensor nullter Stufe, $\alpha^{(2)}$ ein Tensor zweiter Stufe.

Die Intensität eines Raman-Streuvorgangs kann ganz allgemein durch die Matrixelemente eines irreduziblen Tensors nullter bzw. zweiter Stufe beschrieben werden. Diese Matrixelemente werden z.B. in /5,6,7/ berechnet. Dazu wird ein sphärischer Tensor mit den Komponenten f_{tq} ($q = -t, \dots, t$) eingeführt, der mit den kartesischen Komponenten folgendermaßen zusammenhängt /8/:

$$(7) \quad f_{2,0} = -\sqrt{\frac{3}{2}} \alpha^{(2)}_{zz}$$

$$f_{2,\pm 1} = \pm \left(\alpha^{(2)}_{xz} \pm i \alpha^{(2)}_{yz} \right),$$

und

$$f_{2,\pm 2} = -\frac{1}{2} \left(\alpha^{(2)}_{xx} - \alpha^{(2)}_{yy} \pm 2i \alpha^{(2)}_{xy} \right).$$

Man setzt für $k = v, J, n, m$ und $n = v', J', n', m'$ folgende Quantenzahlen des Anfangs- und Endzustandes:

- v Schwingungsquantenzahl,
- J Gesamtdrehimpulsquantenzahl,
- m Projektion von J auf eine raumfeste Achse und
- n Rotationsquantenzahl, die zusammen mit m und J den Rotationszustand eindeutig beschreibt (innere Quantenzahl).

Bei der Einführung dieser Quantenzahlen ist vorausgesetzt, daß in guter Näherung die Rotationsbewegung unabhängig von Schwingungsbewegungen und Elektronenübergängen stattfindet.

Setzt man

$$(8) \quad (L^{(t)})_{v,J,n}^{v',J',n'} = \sum_{q,m,m'} |(f_{tq})_{v,J,n}^{v',J',n',m'}|^2$$

so ist die Intensität eines Ramanübergangs direkt proportional zur Größe $(L^{(t)})_{v,J,n}^{v',J',n'}$, die als Linienstärke eines Übergangs bezeichnet wird.

Damit gilt

$$(9) \quad I(v, J, n \rightarrow v', J', n') = I_0 \cdot N_k \cdot \frac{128\pi^5}{9} (v_0 - v_{v,J,n}^{v',J',n'})^4 \cdot (L^{(t)})_{v,J,n}^{v',J',n'}$$

Nach dem Wigner-Eckart Theorem kann man auf der rechten Seite von Gleichung (8) die m -Abhängigkeit abspalten /8/

($t=2$ für anisotrope Ramanstreuung):

$$(10) \quad |(f_{2q})_{vJn}^{v'J'n'm'}|^2 = \begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ -m' & q & m \end{pmatrix}^2 \cdot |(f_2)_{vJn}^{v'J'n'}|^2.$$

Summiert man über $m, m', q = -2, \dots, +2$, findet man:

$$(11) \quad (L^{(2)})_{vJn}^{v'J'n'} = |(f_2)_{vJn}^{v'J'n'}|^2.$$

Das Absolutquadrat des reduzierten Matrixelements in Gleichung (11) berechnet man aus Gleichung (10) mit der Wahl $m'=m=1$ und damit $q=m'-m=0$ zu (siehe /5/):

$$(12) \quad |(f_2)_{vJn}^{v'J'n'}|^2 = \begin{pmatrix} J' & 2 & J \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}^2 \cdot |(f_{20})_{vJn}^{v'J'n',m'=1}|^2.$$

Dies gilt für $J, J' \geq 1$. Der Fall J oder $J'=0$ wird hier nicht diskutiert, dazu siehe /9/. Um in einem expliziten Fall die Intensitäten von Rotations-Ramanlinien berechnen zu können, müssen die Quantenzahlen v, J, n mit Hilfe von Auswahlregeln spezifiziert werden, dazu müssen die jeweiligen Zustände des Systems verwendet werden.

2.3 Intensität eines Schwingungsüberganges

In diesem Abschnitt soll ein Übergang von den Rotationsniveaus J, n des Schwingungszustandes v nach den Rotationsniveaus J', n' des Schwingungszustandes v' betrachtet werden. Mit Hilfe der sogenannten Intensitäts-Summenregeln /8/ kann gezeigt werden, daß die Summe der Streuintensitäten über alle J', n' nicht mehr von den Rotations-

quantenzahlen J und n abhängt.

$$(13) \quad \sum_{j, n, j', n'} I(\nu, j, n \rightarrow \nu', j', n') = C \cdot \sum_{q'} |f_{tq'}|_{\nu}^{\nu'}|^2$$

mit

$$= C \cdot \sum_{ij} |(\bar{\alpha}_{ij}^{(t)})_{\nu}^{\nu'}|^2$$

$$C = I_0 \cdot N_k \cdot \frac{128}{3} \pi^5 (\nu_0 - \nu_{\nu}^{\nu'})^4 \quad t = 0, 2$$

Dabei ist $\nu_{\nu, j, n}^{\nu', j', n'} \approx \nu_{\nu}^{\nu'}$, d.h. die Abhängigkeit der Frequenz von der Rotationsquantenzahl wird vernachlässigt.

Für jede Richtung und Polarisation des einfallenden Lichts und für jede Beobachtungsrichtung müssen die Größen

$\sum_{mm'} |(\alpha_{ij})_{\nu j n m}^{\nu' j' n' m'}|^2$ bzw. $\sum_{ij} |(\bar{\alpha}_{ij}^{(t)})_{\nu}^{\nu'}|^2$ berechnet werden.

Nach /8/ ergibt sich:

$$(14) \quad \sum_{mm'} |(\alpha_{ii})_{\nu j n m}^{\nu' j' n' m'}|^2 = \sum_{mm'} |(\alpha^{(0)})_{\nu j n m}^{\nu' j' n' m'}|^2 + \sum_{mm'} |(\alpha^{(2)})_{\nu j n m}^{\nu' j' n' m'}|^2$$

$$= \frac{1}{3} (L^{(0)})_{\nu j n}^{\nu' j' n'} + \frac{2}{15} (L^{(2)})_{\nu j n}^{\nu' j' n'}$$

und

für $i = j$

$$(15) \quad \sum_{mm'} |(\alpha_{ij})_{\nu j n m}^{\nu' j' n' m'}|^2 = \frac{1}{10} (L^{(2)})_{\nu j n}^{\nu' j' n'}$$

für $i \neq j$

Setzt man jetzt

$$(16) \quad |(\bar{\alpha}^{(0)})_{\nu}^{\nu'}|^2 = [L^{(0)}]_{\nu}^{\nu'} \quad \text{und} \\ \sum_{ij} |(\bar{\alpha}_{ij}^{(2)})_{\nu}^{\nu'}|^2 = [L^{(2)}]_{\nu}^{\nu'},$$

so wird die Intensität und Polarisation der Streustrahlung beim Übergang $\nu \rightarrow \nu'$ durch diese beiden Konstanten nach den Formeln (2, 6, 8, 14 und 15) bestimmt.

Anstelle der Größen in Gleichung (16) kann man auch die beiden Invarianten des unzerlegten Tensors $(\alpha)_{\nu}^{\nu'}$, nämlich den linearen Mittelwert $a_{\nu}^{\nu'}$ und die Anisotropie $|[\gamma]_{\nu}^{\nu'}|^2$ einführen.

Dann ergibt sich

$$(17) \quad 3|a_{\nu}^{\nu'}|^2 = [L^{(0)}]_{\nu}^{\nu'} \quad \text{und} \quad |[\gamma]_{\nu}^{\nu'}|^2 = \frac{3}{2} [L^{(2)}]_{\nu}^{\nu'}.$$

Strahlt man mit linear polarisiertem Licht in einer bestimmten Richtung ein, so ergibt sich für die gesamte Intensität des gestreuten Lichts eines Übergangs $\nu \rightarrow \nu'$

$$(18) \quad I = \frac{128\pi^5}{3} (\nu_0 - \nu_{\nu}^{\nu'})^4 \left(\frac{1}{3} [L^{(0)}]_{\nu}^{\nu'} + \frac{2}{15} [L^{(2)}]_{\nu}^{\nu'} + \frac{1}{10} [L^{(2)}]_{\nu}^{\nu'} \right) N_k \cdot I_0 \\ = \frac{1}{45} (45 |a_{\nu}^{\nu'}|^2 + 7 |[\gamma]_{\nu}^{\nu'}|^2) \cdot \frac{128\pi^5}{3} (\nu_0 - \nu_{\nu}^{\nu'})^4 \cdot N_k \cdot I_0$$

Die Matrixelemente α_{qs} bzw. f_{tq} der Komponenten des Polarisierbarkeitstensors in kartesischen bzw. in sphärischen Koordinaten können nicht berechnet werden, da ihre Abhängigkeit von den Schwingungsnormalkoordinaten nicht bekannt ist. Nach Placzek /3/ kann man jedoch versuchen, durch eine Entwicklung

nach Normalkoordinaten eine Näherung für die Schwingungsabhängigkeit zu erhalten.

Ausgehend von der Gleichgewichtslage ergibt sich

$$(19) \quad \alpha(Q) = \alpha_0 + \sum_j \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right)_0 \cdot Q_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_j \partial Q_k} \right)_0 Q_j Q_k + \frac{1}{6} \sum_{j,k,l} \left(\frac{\partial^3 \alpha}{\partial Q_j \partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_j Q_k Q_l + \dots$$

Bricht man diese Entwicklung nach dem linearen Glied ab und bildet mit Hilfe der Auswahlregeln des harmonischen Oszillators die Matrixelemente, so erhält man nur die unverschobene Streustrahlung und Schwingungsübergänge mit $\Delta v = \pm 1$.

Die Glieder höherer Ordnung geben Anlaß zu Schwingungsübergängen mit $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$

Für die Schwingungsübergänge gilt:

$$(20) \quad \begin{aligned} (\alpha)_{v_j+1}^{v_j+1} &= \sqrt{v_j+1} \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_j} \right)_0 b_j + \dots \right] \quad \text{und} \\ (\alpha)_{v_j}^{v_j+2} &= \frac{1}{2} \sqrt{(v_j+1)(v_j+2)} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_j^2} \right)_0 b_j^2 + \dots \end{aligned}$$

Mit b_j bezeichnet man die Nullpunktsamplitude der Normalschwingung j ,

$$(21) \quad b_j = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 c v_j}} \quad .$$

Die Zahl der Moleküle im Anfangszustand, N_k , ist abhängig von der Temperatur. Denn die Moleküle werden nach einer Boltzmann-Statistik über die stationären Zustände des Moleküls verteilt sein. Die Zahl der Moleküle in einem Zustand j ist:

$$(22) \quad N_j = \frac{g_j e^{-E_j/kT}}{\sum_n g_n e^{-E_n/kT}}$$

Setzt man diese Formel in (18) ein und berücksichtigt die Entwicklung der Polarisierbarkeit nach den Normalkoordinaten, so ergibt sich (siehe z.B. /10/):

$$(23) \quad I_j = \frac{128 \pi^5}{3 \cdot 45} \cdot b_j^2 (v_0 - v_j)^4 \cdot \frac{g_j}{1 - e^{-hcv_j/kT}} (45 \bar{\alpha}_j'^2 + 7 \gamma_j'^2) \cdot I_0$$

Betrachtet man das in eine bestimmte Richtung senkrecht zur Polarisationsrichtung des Einfallslichtes gestreute Raman-Licht, so erhält man den differentiellen Raman-Streuquerschnitt

$\left(\frac{d\sigma_j}{d\Omega} \right)$ einer Schwingung v_j pro Molekül

$$(24) \quad \left(\frac{d\sigma_j}{d\Omega} \right) = \frac{2^4 \pi^4}{45} \cdot b_j^2 (v_0 - v_j)^4 \cdot \frac{g_j}{1 - e^{-hcv_j/kT}} (45 \bar{\alpha}_j'^2 + 7 \gamma_j'^2).$$

Dabei ist g_j der Entartungsgrad der Schwingung und die Größen $\bar{\alpha}_j'$ und γ_j' sind jetzt der Hauptwert und die Anisotropie des nach der Normalkoordinate j abgeleiteten Polarisierbarkeitstensors. Als Depolarisationsgrad bezeichnet man das Intensitätsverhältnis des senkrecht zum einfallenden Strahl polarisierten Streulichts ($I_{\perp}$) zum parallel zum einfallenden Strahl polarisierten Streulicht ($I_{\parallel}$). Zur Erklärung dient Abb. 2.

Der Depolarisationsgrad ρ ist nach vorliegender Abbildung offensichtlich gleich $\frac{(\alpha_{22})^2}{(\alpha_{22})^2}$.

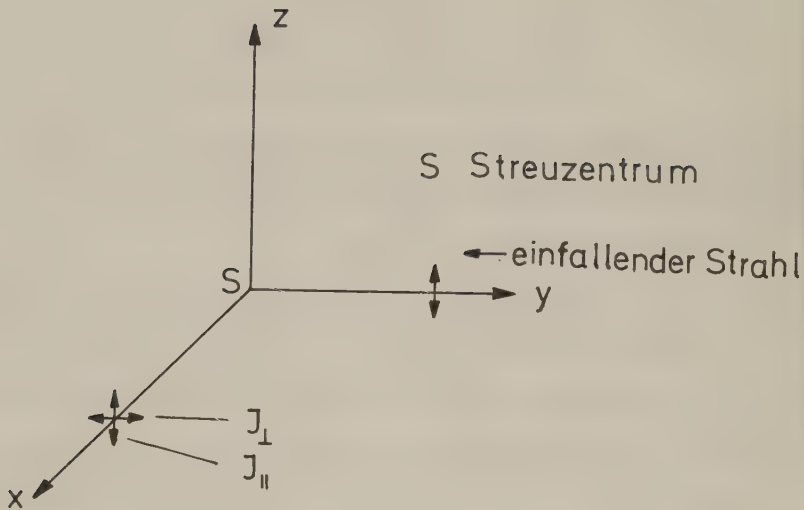


Abb. 2 Depolarisationsgrad im Raman effekt

Also gilt:

$$(25) \quad \rho_j = \frac{\frac{1}{10} (L^{(2)})_v^{v'}}{\frac{1}{3} (L^{(0)})_v^{v'} + \frac{2}{15} (L^{(2)})_v^{v'}} = \frac{3 \gamma_j'^2}{45 \bar{\alpha}_j'^2 + 4 \gamma_j'^2}$$

3. Das Acetylenmolekül

3.1 Berechnung der Energieniveaus

Für das lineare Molekül C_2H_2 sollen die Frequenzen und die Intensitäten der im Ramaneffekt auftretenden Linien bestimmt werden. Acetylen C_2H_2 hat die Symmetriegruppe $D_{\infty h}$ und besitzt fünf Grundschnvingungen /11/:

ν_1	=	3372.82 cm^{-1}	Σ_g^+	Raman aktiv
ν_2	=	1974.34 cm^{-1}	Σ_g^+	Raman aktiv
ν_3	=	3281.91 cm^{-1}	Σ_u^+	IR aktiv
ν_4	=	612.87 cm^{-1}	Π_g	Raman aktiv
ν_5	=	730.29 cm^{-1}	Π_u	IR aktiv

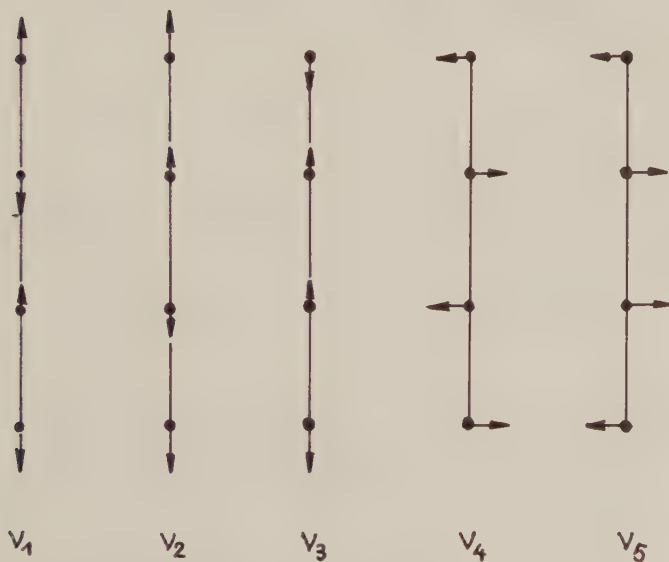


Abb. 3 Grundschnvingungen des Acetylenmoleküls

Da die Punktgruppe $D_{\infty h}$ ein Inversionszentrum enthält, gilt für das Acetylen ein Alternativverbot: Übergänge, die in Infrarotabsorption erlaubt sind, sind im Ramaneffekt verboten und umgekehrt.

Weiter besitzt C_2H_2 zwei verschiedene 2-fach entartete Grundschwingungen, ν_4 und ν_5 , die aufgrund der verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten der Schwingungsdrehimpulse zusätzliche Aufspaltungen erwarten lassen.

Zur Berechnung der Frequenzen setzt man den Ausdruck für die Energie eines Schwingungs-Rotations-Zustandes des Moleküls additiv aus einem Schwingungsterm $G(\nu, l)$, der von den Schwingungsquantenzahlen $\nu_1^{l_1}, \nu_2^{l_2}, \nu_3^{l_3}, \dots, \nu_n^{l_n}$ abhängt, und einem Rotationsterm $F_{[\nu]}(J)$, der von den Rotationsquantenzahlen abhängt, zusammen:

$$(26) \quad E_{[\nu][l]} = G_{[\nu][l]} + F_{[\nu]}(J)$$

Der Schwingungsterm wird dabei als Potenzreihe in den Quantenzahlen ν und l ausgesetzt (s. /12/):

$$(27) \quad G_{[\nu][l]} = \sum_t \omega_t \left(\nu_t + \frac{d_t}{2} \right) + \sum_{t \neq s} x_{ts} \left(\nu_t + \frac{d_t}{2} \right) \left(\nu_s + \frac{d_s}{2} \right) + \dots + \sum g_{ts} l_t l_s + \dots$$

Es sind ω_t die harmonischen Wellenzahlen und d_t die Entartungsgrade der einzelnen Schwingungsmoden, x_{ts} und g_{ts} die Anharmonizitätskonstanten.

Auch der Rotationsterm wird als eine Reihenentwicklung in den Rotationsquantenzahlen angesetzt. Für ein lineares Molekül gilt:

$$(28) F_{[v]}(j) = B_{[v]}[j](j+1) - \left(\sum_t L_t\right)^2 + D_{[v]}[j](j+1) - \left(\sum_t L_t\right)^2 j^2 + \dots$$

Es ist $B_{[v]}$ die Rotationskonstante, $D_{[v]}$ die Zentrifugaldehnungskonstante. $\left(\sum_t L_t\right)^2$ beschreibt analog zum symmetrischen Rotor beim linearen Molekül die z-Komponente des Drehimpulses, der hier nur vom Schwingungsdrehimpuls verursacht werden kann.

Es zeigt sich aus den Experimenten, daß die Parameter $B_{[v]}$ und $D_{[v]}$ schwach vom Schwingungszustand v abhängen. Es können deswegen diese Parameter wieder als Reihenentwicklungen nach den Schwingungsquantenzahlen angesetzt werden:

$$(29) \quad B_{[v]} = B_e - \sum_t \alpha_t \left(v_t + \frac{d_t}{2}\right) = B_0 - \sum_t \alpha_t v_t$$

$$D_{[v]} = D_e - \sum_t \beta_t \left(v_t + \frac{d_t}{2}\right) = D_0 - \sum_t \beta_t v_t$$

In (28) und (27) besteht noch eine Entartung, die durch sogenannte Rotations- bzw. Schwingungs-l-Typ Verdopplung, die von einer Wechselwirkung zwischen Rotation und Schwingung bzw. zwischen den entarteten Schwingungen verursacht wird, aufgehoben wird.

Anschaulich läßt sich die Rotations-l-Typ Verdopplung verstehen, wenn man das in einem entarteten Zustand schwingende Molekül in Rotation versetzt.

Rotiert das Molekül z.B. um die x-Achse, so sind offensichtlich die Trägheitsmomente für das in x- bzw. y-Richtung schwingende Molekül etwas verschieden, so daß man zwei Rotations-

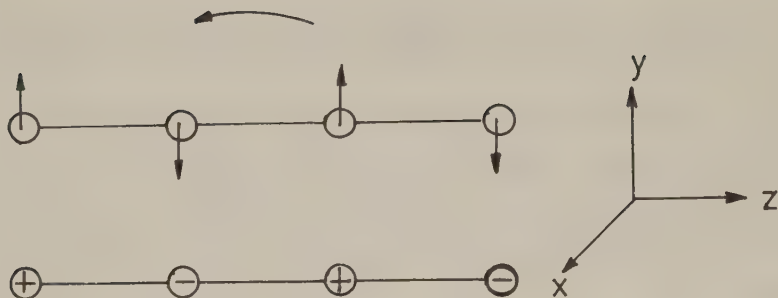


Abb. 4 1-Typ Verdopplung in 4-atomigen linearen Molekülen

konstanten $B_{\text{eff}} = B \pm \frac{1}{2} q$ erhält. Der Parameter q heißt 1-Typ Verdopplungskonstante. In /9/ ist eine Berechnung der in 1 außerdiagonalen Matrixelemente durchgeführt, die eben die Wechselwirkung Rotation-Schwingung beschreibt. Für die Termwerte z.B. in den $v_t=1$ Niveaus Π_g ($t=4$) und Π_u ($t=5$), erhält man /14/:

$$(30) \quad E_{[v_t]J}^f = E_{[v_t]J} + \frac{1}{2} |q_t| J(J+1) = v_t^t + B_{1f}^t J(J+1) - D_1^t [J(J+1)]^2$$

$$E_{[v_t]J}^e = E_{[v_t]J} - \frac{1}{2} |q_t| J(J+1) = v_t^t + B_{1e}^t J(J+1) - D_1^t [J(J+1)]^2$$

mit

$$B_{1f}^t = B_1^t + 2D_1^t + |q_t|/2 ,$$

$$B_{1e}^t = B_1^t + 2D_1^t - |q_t|/2 ,$$

$$v_t^t = G_{[t]} - B_1^t - D_1^t .$$

Ähnlich dazu erhält man für die Rotations-1-Type Verdopplung in den $v_4=2$ Niveaus, also dem Oberton der Π_g -Schwingung mit der Symmetrierasse $\Pi_g \times \Pi_g = \Sigma_g^+ + \Delta_g$ folgende Energieniveaus (vgl. /14/):

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= E_\Delta \\ (31) \quad E^{(2)} &= \frac{1}{2} [E_\Delta + E_\Sigma + (8x^2 + (E_\Delta - E_\Sigma)^2)^{1/2}] \approx E_\Delta + 2x^2 / (E_\Delta - E_\Sigma) \\ E^{(3)} &= \frac{1}{2} [E_\Delta + E_\Sigma - (8x^2 + (E_\Delta - E_\Sigma)^2)^{1/2}] \approx E_\Sigma - 2x^2 / (E_\Delta - E_\Sigma) \\ \text{mit } x &:= \frac{1}{\sqrt{2}} q_4 j(j+1) \left[1 - \frac{2}{j(j+1)} \right]^{1/2}. \end{aligned}$$

Dabei ist

$$\begin{aligned} E_\Delta &= G_{[22]} + B_{[2]} [j(j+1) - 4] - D_{[2]} [j(j+1) - 4]^2, \\ E_\Sigma &= G_{[20]} + B_{[2]} [j(j+1)] - D_{[2]} [j(j+1)]^2 \\ \text{mit } G_{[22]} &= G_{[20]} + 4q_4. \end{aligned}$$

Die Gleichungen (31) können in eine ähnliche Form wie Gleichung (30) gebracht werden:

$$\begin{aligned} (32) \quad E^{(2)} &= (G_{[22]} - 4B_{[2]} - 16D_{[2]}) + (B_{[2]} + 8D_{[2]} - 2q_4) \cdot j(j+1) \\ &\quad - (D_{[2]} + q_4) [j(j+1)]^2, \\ E^{(3)} &= G_{[20]} + (B_{[2]} + 2q_4) j(j+1) - (D_{[2]} - q_4) [j(j+1)]^2 \\ \text{mit } q_4 &= \frac{q_4^2}{(E_\Delta - E_\Sigma)}. \end{aligned}$$

3.2 Auswahlregeln für Ramanübergänge

Im Ramaneffekt gelten folgende bekannten Auswahlregeln für Übergänge zwischen Rotationszuständen eines symmetrischen Rotors (vgl. /10/, /15/):

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$$

$$\Delta k = 0, \pm 1, \pm 2$$

Im feldfreien Raum sind Übergänge mit $\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$ erlaubt. Aufgrund von weiteren Symmetrieeigenschaften des linearen Acetylenmoleküls treten zusätzliche Einschränkungen auf:

Es sind nur Übergänge zwischen Zuständen gleicher Parität erlaubt:

$$\begin{array}{cc} + \longleftrightarrow + & g \longleftrightarrow g \\ - \longleftrightarrow - & u \longleftrightarrow u \end{array}$$

Wegen der schwachen Kopplung zwischen Kernspin und Elektronen bleibt der Kernspin während der Wechselwirkung zwischen Licht und Elektronenhülle erhalten. Da die Gesamtwellenfunktion des Acetylenmoleküls immer die antisymmetrische (a-) Rasse haben muß, bleibt zusammen mit der Rasse der Spinfunktion auch die der Ortsfunktion erhalten. Das führt zu der Auswahlregel:

$$\begin{array}{cc} S \longleftrightarrow S \\ a \longleftrightarrow a \end{array}$$

In den Abb. 5, 6 sind die im Ramaneffekt erlaubten Übergänge für einige Schwingungen und Schwingungsrotationen angegeben (siehe /12/).

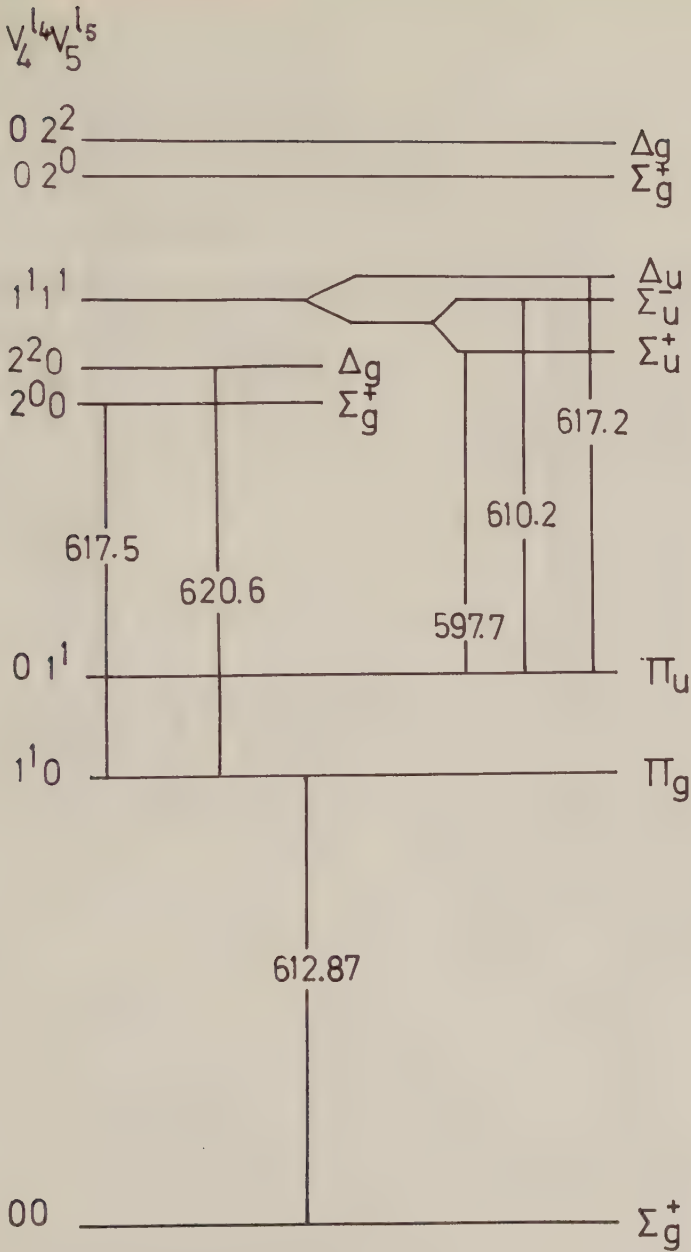
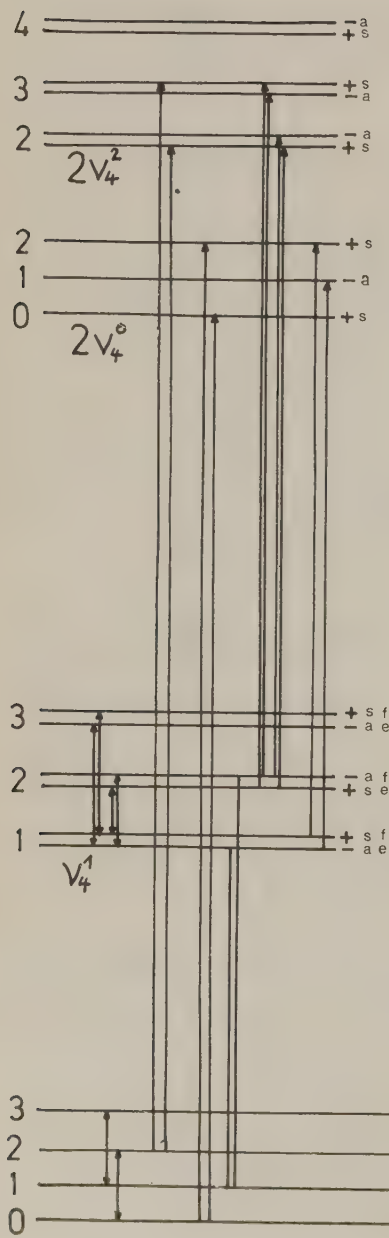


Abb. 5 Energieschema der niedrigsten Schwingungszustände von Acetylen. Es sind die erlaubten Raman-Übergänge eingezeichnet.

ψ_{vr}

J



ψ_{vr}

J

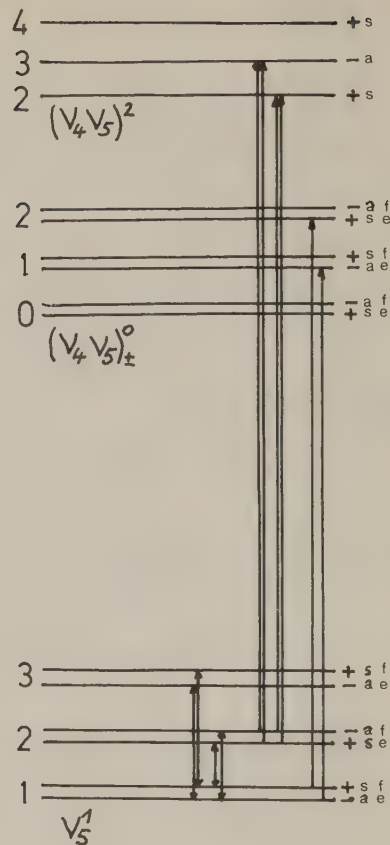


Abb. 6

Energieschema der niedrigsten Rotations- und Schwingungs-
rotationszustände von Acetylen. Es sind die erlaubten
Raman-Übergänge eingezeichnet.

3.3 Berechnung der Linienlagen

Die Linienlagen werden mit der Formel (26) nach

$$\nu = E_{\nu J l} - E_{\nu' J' l'}$$

berechnet, wobei der erste Term den Ausgangszustand beschreibt.

3.3.1 Reines Rotationsspektrum

Der Schwingungszustand bleibt unverändert, es tritt nur eine Rotationskonstante (B_0 oder B_1) auf. Im Schwingungsgrundzustand (Σ_g^+) gibt es nur $\Delta J = 2$ Übergänge, es existiert nur ein S-Zweig:

$$\begin{aligned} \nu_S &= E(0, J, 0) - E(0, J+2, 0) \\ (33) \quad &= -(4B_0 - 6D_0)(J + \frac{3}{2}) + 8D_0(J + \frac{3}{2})^3. \end{aligned}$$

Dieser S-Zweig beginnt ungefähr im Abstand $6 B_0$ von der Erregerlinie und setzt sich fort mit einem Linienabstand von etwa $4 B_0$.

Für die Rotationsübergänge in den Zuständen $\nu_t = 1$; $t = 4, 5$; gilt:

$$\Delta J = 2 \quad \text{S-Zweig} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} &E(\nu_t=1, J, 1) - E(\nu_t=1, J+2, 1) \\ \nu_S^{ff} &= -(4B_{1f}^t - 6D_1^t)(J + \frac{3}{2}) + 8D_1^t(J + \frac{3}{2})^3 \\ \nu_S^{ee} &= -(4B_{1e}^t - 6D_1^t)(J + \frac{3}{2}) + 8D_1^t(J + \frac{3}{2})^3 \end{aligned}$$

$$\Delta J = 1 \quad \text{R-Zweig}$$

$$\begin{aligned}
 (35) \quad v_R^{fe} &= B_1^t (J(J+1) - D_1^t [J(J+1)]^2 - B_1^t (J+1)(J+2) + D_1^t \cdot \\
 &\quad \cdot [J(J+1)(J+2)]^2 \\
 &= -2B_1^t (J+1) + 4D_1^t J(J+1)(J+2) + 191 \cdot (J+1)^2 \\
 v_R^{ef} &= B_1^t J(J+1) - D_1^t [J(J+1)]^2 - B_1^t (J+1)(J+2) + \\
 &\quad + D_1^t [J(J+1)(J+2)]^2 \\
 &= -2B_1^t (J+1) + 4D_1^t J(J+1)(J+2) - 191 \cdot (J+1)^2.
 \end{aligned}$$

Da sich die Rotationskonstanten B_0 und B_1^t von Grundzustand und angeregtem Schwingungszustand sehr ähnlich sind, werden die S-Zweige der $U_1 = 1$ Zustände mit dem S-Zweig des Schwingungsgrundzustandes ungefähr zusammenfallen. Aufgrund der wesentlich stärkeren Besetzung der Rotationsniveaus des Grundzustandes ist die Intensität dieses S-Zweigs viel größer als die des S-Zweigs im angeregten Schwingungszustand und wird diesen verdecken. Erst bei großem J ist eine meßbare Aufspaltung beider Zweige zu erwarten.

Die Linien des R-Zweigs besitzen nach (35) einen Abstand von ungefähr $2B_1$. Deshalb wird jede zweite Linie des R-Zweigs zwischen die Linien des S-Zweigs fallen und deshalb beobachtbar sein. Die R-Zweiglinien selbst bestehen aus Dubletts mit dem Abstand $2/91 \cdot (J+1)^2$. Für $J=9$ und $q = 0,005 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich eine Aufspaltung von etwa 1 cm^{-1} .

Die anti-Stokessche Seite ist bezüglich der Linienlagen das genaue Spiegelbild der Stokesschen Seite.

3.3.2 Die v_4 -Bande

Jetzt werden die Linienlagen der Übergänge von den Rotationsniveaus des Grundzustandes in die des $v_4 = 1$ Zustandes berechnet. Nach den Auswahlregeln sind die Übergänge $\Delta J = 0, \pm 1, +2$ erlaubt (s. Abb. 5, 6). Mit den Gleichungen (26-30) ergibt sich für $\Delta J = 0$ der Q-Zweig

$$(36) \quad \begin{aligned} v_Q = & G_{[0,0]} - G_{[v_4=1, l_4=1]} + (B_0 - \alpha_4) + (D_0 - \beta_4) + \\ & + [\alpha_4 - 2(D_0 - \beta_4)] J(J+1) - \beta_4 [J(J+1)]^2 + \frac{1}{2} |q_4| J(J+1), \end{aligned}$$

für $\Delta J = 1$ der R-Zweig

$$\begin{aligned} v_R = & G_{[0,0]} - G_{[v_4=1, l_4=1]} + (B_0 - \alpha_4) + (D_0 - \beta_4) - \\ & - 2B_0(J+1) + (\alpha_4 - \frac{1}{2}|q_4|)(J+1)(J+2) - 2(D_0 - \beta_4)(J+1)(J+2) + \\ & + 4D_0(J+1)^3 - \beta_4 [J(J+1)(J+2)]^2, \end{aligned}$$

für $\Delta J = -1$ der P-Zweig

$$\begin{aligned} v_P = & G_{[0,0]} - G_{[v_4=1, l_4=1]} + (B_0 - \alpha_4) + (D_0 - \beta_4) \\ & + 2B_0 J + (\alpha_4 - \frac{1}{2}|q_4|)(J)(J-1) - 2(D_0 - \beta_4)J(J-1) \\ & - 4D_0 J^3 - \beta_4 [J(J-1)]^2, \end{aligned}$$

für $\Delta J = +2$ der S-Zweig

$$\begin{aligned} v_S = & G_{[0,0]} - G_{[v_4=1, l_4=1]} + (B_0 - \alpha_4) + (D_0 - \beta_4) \\ & - 4B_0(J + \frac{3}{2}) + (\alpha_4 + \frac{1}{2}|q_4|)(J+2)(J+3) \\ & - 2(D_0 - \beta_4)(J+2)(J+3) + 4D_0[2J^3 + 9J^2 + 15J + 9] \\ & - \beta_4 [(J+2)(J+3)]^2 \end{aligned}$$

und für $\Delta J = -2$ der O-Zweig

$$\begin{aligned} v_0 &= G_{[400]} - G_{[0_{4,2}1, \ell_4=1]} + (B_0 - \alpha_4) + (D_0 - \beta_4) \\ &+ 4B_0(J - \frac{1}{2}) + (\alpha_4 + \frac{1}{2} |q_4|)(J-1)(J-2) - \\ &- 2(D_0 - \beta_4)(J-1)(J-2) - 4D_0(2J^3 - 3J^2 + 3J - 1) \\ &- \beta_4 [(J-1)(J-2)]^2. \end{aligned}$$

Vernachlässigt man alle "kleinen" Größen, die D_0, β_4, α_4 und q_4 enthalten, so sollten in dieser Näherung folgende Linien zusammenfallen: $v_0(J)$ mit $v_P(2J-1)$; $v_S(J)$ mit $v_R(2J+2)$. Die tatsächlichen Differenzen sind

$$\Delta_{OP}(J) = v_0(J) - v_P(2J-1) \approx -\alpha_4(3J^2 - 3J) + \frac{1}{2} |q_4| (5J^2 - 9J + 4) > 0$$

$$\Delta_{SR}(J) = v_S(J) - v_R(2J+2) \approx -\alpha_4(3J^2 + 9J + 6) + \frac{1}{2} |q_4| (5J^2 + 19J + 18)$$

$$\alpha_4 < 0.$$

Deshalb sind der R- und P-Zweig gegenüber dem S- und O-Zweig (mit wachsendem J) zunehmend nach kleineren Wellenzahlen verschoben /16/. Das wird in Abb. 7 verdeutlicht.

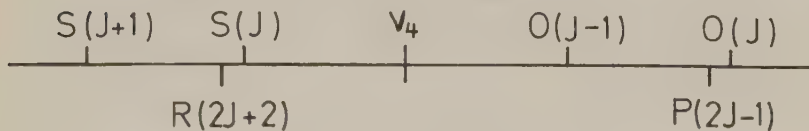


Abb. 7 1-Typ Verdopplung der Rotationsniveaus der v_4 -Bande

3.3.3 Die $2v_4$ -Bande

Die Übergänge von den Rotationsniveaus des Grundzustandes in die des $v_4 = 2$ Zustandes sollen berechnet werden. Wie vorher sind nach den Auswahlregeln Übergänge mit $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ erlaubt.

Mit den Gleichungen (26-29, 32) ergibt sich für $\Delta J = 0$
(Q-Zweige)

$$E_{[0,J,0]} - E_{[2,J,e=0,\pm 2]}$$

$$(37) \quad \begin{aligned} v_Q^{(1)} &= G_{[00]} - G_{[2,2,e=2]} + 4B_0 - 8\alpha_4 + 2\alpha_4 J(J+1), \\ v_Q^{(2)} &= G_{[00]} - G_{[2,2]} + 4B_0 - 8\alpha_4 + 2(\alpha_4 + q_1)J(J+1) + q_1[J(J+1)]^2, \\ v_Q^{(3)} &= G_{[00]} - G_{[2,0]} + 2(\alpha_4 - q_1)J(J+1) - q_1[J(J+1)]^2, \end{aligned}$$

für $\Delta J = 1$: (R-Zweige)

$$E_{[0,J,0]} - E_{[2,J+1]}^{(1)} =$$

$$G_{[0,0]} - G_{[2,2]} - 2B_0(J+1) + 2\alpha_4[J(J+1)(J+2) - 4] ,$$

$$E_{[0,J,0]} - E_{[2,J+1]}^{(2)} =$$

$$G_{[0,0]} - (G_{[2,2]} - 4B_2) - 2B_0(J+1) + 2(\alpha_4 + q_1)(J+1)(J+2) + q_1[J(J+1)(J+2)]^2 ,$$

$$E_{[0,J,0]} - E_{[2,J+1]}^{(3)} =$$

$$G_{[0,0]} - G_{[2,0]} - 2B_0(J+1) + 2(\alpha_4 - q_1)(J+1)(J+2) - q_1[J(J+1)(J+2)]^2 ,$$

für $\Delta J = -1$: (P-Zweige)

$$E_{[0, J, 0]} - E_{[J-1]}^{(1)} =$$

$$G_{[0,0]} - G_{[2,2]} + 4B_0 + 2B_2 + 2\alpha_4 [(J-1)J - 4] ,$$

$$E_{[0, J, 0]} - E_{[J-1]}^{(2)} =$$

$$G_{[0,0]} - G_{[2,2]} + 4B_2 + 2B_0 + 2(q_1 + \alpha_4)(J-1)J + q_1 [(J-1)J]^2$$

$$E_{[0, J, 0]} - E_{[J-1]}^{(3)} =$$

$$G_{[0,0]} - G_{[2,2]} + 2B_0 + 2(\alpha_4 - q_1)(J-1)J - q_1 [(J-1)J]^2 ,$$

für $\Delta J = 2$: (S-Zweige)

$$E_{[0, J, 0]} - E_{[J+2]}^{(1)} =$$

$$G_{[0,0]} - G_{[2,2]} - 2B_0(2J+1) + 2\alpha_4(J^2 + 5J + 2) ,$$

$$E_{[0, J, 0]} - E_{[J+2]}^{(2)} =$$

$$G_{[0,0]} - G_{[2,2]} + 4B_2 - 2B_0(2J+3) + 2(\alpha_4 + q_1)(J+2)(J+3) + q_1 [(J+2)(J+3)]^2 ,$$

$$E_{[0, J, 0]} - E_{[J+2]}^{(3)} =$$

$$G_{[0,0]} - G_{[2,2]} - 2B_0(2J+3) + 2(\alpha_4 - q_1)(J+2)(J+3) - q_1 [(J+2)(J+3)]^2 ,$$

und für $\Delta J = -2$: (0-Zweige)

$$E_{[0,J,0]} - E_{[J-2,J]}^{(1)} =$$

$$G_{[000]} - G_{[220]} + 2B_0(2J+1) + 2\alpha_4(J^2 - 3J - 2) ,$$

$$E_{[0,J,0]} - E_{[J-2,J]}^{(2)} =$$

$$G_{[000]} - G_{[220]} + 4B_2 + 2B_0(2J-1) + 2(\alpha_4 + q_1)(J-2)(J-1) + q_1[(J-2)(J-1)]^2 ,$$

$$E_{[0,J,0]} - E_{[J-2,J]}^{(3)} =$$

$$G_{[000]} - G_{[220]} + 2B_0(2J-1) + 2(\alpha_4 - q_1)(J-2)(J-1) - q_1[(J-2)(J-1)]^2 .$$

Jeder Zweig besteht aus 3 Teilzweigen, die den Übergängen vom Grundzustand mit dem Schwingungsdrehimpuls $l=0$ zu den angeregten Schwingungszuständen mit dem Schwingungsdrehimpuls $l=0$, $l=+2$, $l=-2$, zugeordnet werden.

3.4 Berechnung der Ramanstreuintensitäten

Für die im vorigen Abschnitt behandelten Ramanübergänge sollen die zugehörigen Ramanstreuintensitäten berechnet werden.

3.4.1 Reines Rotationsspektrum

Ausgehend von Gleichung (12) ergeben sich für die Linienstärken die folgenden Ausdrücke, siehe /9/.

Im Schwingungsgrundzustand kommen nur $\Delta J = 2$ Übergänge vor, so daß

$$\left| (f_{20})_{\nu=0, J, \ell=0, m=1}^{\nu=0, J+2, \ell=0, m=1} \right|^2$$

zu berechnen ist.

Nach /8,9/ ergibt sich dafür:

$$(38) \quad (L^{(2)})_{\nu=0, J, \ell=0}^{\nu=0, J+2, \ell=0} = \frac{3(J+1)(J+2)}{2(2J+3)} \left| (f_{20})_{00}^{00} \right|^2.$$

Im angeregten $\nu_4=1$ oder $\nu_5=1$ Schwingungszustand erfolgen die $\Delta J=1, 2$ Übergänge zwischen den Zuständen

$$\psi_{\kappa} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, J, 1\rangle + \kappa |1, J, -1\rangle)$$

und

$$\psi_{\kappa, \Delta J} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, J+\Delta J, 1\rangle + \kappa (-1)^{\Delta J} |1, J+\Delta J, -1\rangle)$$

mit $\kappa = \pm 1$.

Dabei gehört ψ_{+1} zum niedrigeren und ψ_{-1} zum größeren Eigenwert, da q_k in (30) immer positiv ist.

Das Absolutquadrat des Matrixelements von f_{20} in diesen Zuständen ist (siehe z.B. /17/):

$$\begin{aligned} \left| (f_{20})_{\kappa}^{\kappa \Delta J} \right|^2 &= \frac{1}{4} \left| (f_{20})_{1, J, 1, 1}^{1, J+\Delta J, 1, 1} + (-1)^{\Delta J} (f_{20})_{1, J, 1, -1}^{1, J+\Delta J, -1, 1} \right. \\ &\quad \left. + (-1)^{\Delta J} \kappa (f_{20})_{1, J, 1, 1}^{1, J+\Delta J, -1, 1} + \kappa (f_{20})_{1, J, -1, 1}^{1, J+\Delta J, 1, 1} \right|^2 \end{aligned}$$

Benutzt man Gleichung (6) von /8/, kann dieser Ausdruck in ein molekülfestes Koordinatensystem transformiert und damit die J-Abhängigkeit abgespalten werden. Es ergibt sich für die anisotrope Linienstärke

$$(39) \quad (L^{(2)})_{\kappa}^{\kappa, \Delta] = (2J+1)(2LJ+\Delta]J+1) \left[\begin{pmatrix} J+\Delta] & 2 & J \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} F^{(0)}_{-2} \begin{pmatrix} J+\Delta] & 2 & J \\ -1 & 2 & 1 \end{pmatrix} F^{(2)} \right]^2$$

mit den Abkürzungen

$$2F^{(0)} = (\overline{f_{20}})_{1,1}^{1,1} + (\overline{f_{20}})_{1,-1}^{1,-1} \quad ,$$

$$2F^{(2)} = (\overline{f_{2,2}})_{1,-1}^{1,1} + (\overline{f_{2,-2}})_{1,1}^{1,-1} \quad .$$

Diese Matrixelemente sind nur noch von den Größen v und l abhängig und damit ausschließlich für Schwingungsübergänge zuständig.

Berechnet man die 3-j Symbole mit Hilfe von Tabellen, z.B.

Edmonds /5/, erhält man für die Linienstärken in den π -Zuständen $t=4,5$ für den R-Zweig ($\Delta] = 1$)

$$(40) \quad (L_t^{(2)})_{e \rightarrow f}^{\pi} = \frac{1}{(J+1)} \left[\sqrt{6} F_t^{(0)} \pm (J+1) F_t^{(2)} \right]^2$$

und für den S-Zweig ($\Delta] = 2$)

$$(41) \quad (L_t^{(2)})_{e \rightarrow e}^{\pi} = \frac{1}{4} \frac{J(J+3)}{2J+3} \left[\sqrt{6} F_t^{(0)} \mp F_t^{(2)} \right]^2 \quad .$$

Die Ergebnisse zeigen, daß nicht nur Übergänge mit $\Delta l=0$ stattfinden können wie beim symmetrischen Kreisel, sondern auch Übergänge mit $\Delta l=2$, die durch die Größe $F^{(2)}$ bestimmt werden. Das lineare Molekül ist also nicht einfach ein Grenzfall des symmetrischen Kreisels.

Da $F^{(0)}$ und $F^{(2)}$ unabhängig voneinander sind, hängt die J-Abhängigkeit der Intensität des R-Zweiges vom Verhältnis $F^{(0)}$ zu $F^{(2)}$ ab. Ist zum Beispiel $F^{(2)}$ vernachlässigbar klein, ergibt sich aus (40) die J-Abhängigkeit mit $1/(J+1)$, ist umgekehrt $F^{(0)} \approx 0$, so ist die Linienstärke proportional zu $(J+1)$. Berücksichtigt man den Boltzmann-Faktor, nimmt im ersten Fall die Intensität der R-Zweig-Linien sehr schnell mit wachsendem J ab, während im letzteren Fall die Intensität der Rotations-Ramanlinien erst ein Maximum bei einem bestimmten J durchläuft und dann exponentiell abfällt. Ist $F^{(2)}$ nicht vernachlässigbar klein gegenüber $F^{(0)}$, so sollten die dicht nebeneinander liegenden l-Typ Dubletts des R-Zweiges beträchtliche Intensitätsunterschiede aufweisen, die durch das verschiedene Vorzeichen in (40) (für $e \rightarrow f$ -Übergänge +) verursacht werden.
 $f \rightarrow e$ -

Mit gruppentheoretischen Mitteln sollen die Matricelemente in Gleichung (40) und (41) behandelt werden, um eine Abschätzung des Größenverhältnisses von $F^{(0)}$ und $F^{(2)}$ zu erhalten, siehe /17/.

Berücksichtigt man die Charaktertabellen der Punktgruppen von linearen Molekülen, so zeigt sich, daß $\bar{f}_{20}$ und $\bar{f}_{2+2}$ sich wie die Γ_g^+ und Δ_g Rasse transformieren. In der Taylor-Entwicklung nach den Normalkoordinaten ergeben sich einfache Terme.

Im Falle von Acetylen erhält man bei der Entwicklung bis zum quadratischen Term:

$$(42a) \quad \overline{f_{20}} = \overline{f_{\Sigma}^{(0)}} + \frac{1}{2} \overline{f_{\Sigma}^{(2\nu_4)}} (q_{4a}^2 + q_{4b}^2) + \frac{1}{2} \overline{f_{\Sigma}^{(2\nu_5)}} (q_{5a}^2 + q_{5b}^2) + \dots$$

$$(42b) \quad \overline{f_{2,\pm 2}} = \frac{1}{2} \overline{f_{\Delta}^{(2\nu_4)}} (q_{4\pm})^2 + \frac{1}{2} \overline{f_{\Delta}^{(2\nu_5)}} (q_{5\pm})^2 + \dots$$

Es sind q_{40} und q_{4b} entartete Paare von dimensionslosen Normalkoordinaten für die Knickschwingungen $t = 4, 5$ des Acetylenmoleküls. Weiter ist $q_{t\pm} = q_{ta} \pm i q_{tb}$.

Die Koeffizienten $\overline{f_{\Sigma}^{(2\nu_4)}}$ und $\overline{f_{\Delta}^{(2\nu_4)}}$ sind die zweiten Ableitungen von $\overline{f_{20}}$ und $\overline{f_{2,\pm 2}}$ nach den Normalkoordinaten der Knickschwingungen. Die Indices $(2\nu_4)$ und $(2\nu_5)$ zeigen an, daß die Größen $\overline{f_{\Sigma}^{(2\nu_4)}}$ und $\overline{f_{\Delta}^{(2\nu_4)}}$ für die Intensität der Σ_g - und Δ_g -Komponenten der ersten Obertöne von ν_4 und ν_5 verantwortlich sind, die beide im Ramaneffekt erlaubt sind.

Im Experiment zeigt es sich, daß die Intensitäten der Σ -Komponenten von $2\nu_4$ und $2\nu_5$ im Vergleich zur Intensität des reinen Rotationsspektrums klein sind. Die Intensität der Δ -Komponenten von $2\nu_4$ und $2\nu_5$ liegt mindestens noch eine Größenordnung unter der Intensität der Σ -Komponenten, so daß man folgende Abschätzung geben kann:

$$\left| \frac{\overline{f_{\Delta}^{(2\nu_4)}}}{\overline{f_{\Sigma}^{(0)}}} \right| \ll 1$$

$$\left| \frac{\overline{f_{\Sigma}^{(2\nu_4)}}}{\overline{f_{\Sigma}^{(0)}}} \right| \ll 1$$

Ähnliche Ergebnisse erhält man nach /18/ für den ungestörten Oberton $2\nu_2$ vom linearen Molekül CO_2 .

Berechnet man die zugehörigen Matrixelemente des 2-dimensionalen isotropen Oszillators (vgl. /19/), erhält man:

$$\langle \nu_t, l_t | q_{ta}^2 + q_{tb}^2 | \nu_t, l_t \rangle = \nu_t + 1$$

$$\langle \nu_t, l_t \pm 1 | (q_{ta} \pm i q_{tb})^2 | \nu_t, l_t \mp 1 \rangle = [(\nu_t + 1)^2 - l_t^2]^{1/2}.$$

Das führt für die Matrixelemente in (40) und (41) zu folgenden Ausdrücken:

$$\begin{aligned} (\overline{f_{20}})_{0,0}^{0,0} &= \overline{f_z^{(0)}} + \frac{1}{2} \overline{f_z^{(2\nu_4)}} + \frac{1}{2} \overline{f_z^{(2\nu_5)}} =: F \\ F_4^{(0)} &= \overline{f_z^{(0)}} + \overline{f_z^{(2\nu_4)}} + \frac{1}{2} \overline{f_z^{(2\nu_5)}} =: F(1 + f_4) \\ F_5^{(0)} &= \overline{f_z^{(0)}} + \frac{1}{2} \overline{f_z^{(2\nu_4)}} + \overline{f_z^{(2\nu_5)}} =: F(1 + f_5) \\ F_4^{(2)} &= f_{\Delta}^{(2\nu_4)} \\ F_5^{(2)} &= f_{\Delta}^{(2\nu_5)} \end{aligned} \quad (43)$$

mit der Abkürzung $f_i = \overline{f_z^{(2\nu_i)}} / F$.

Die Matrixelemente $(\overline{f_{20}})_{0,0}^{0,0}$, $F_4^{(0)}$ und $F_5^{(0)}$ sind ungefähr gleich, die Größen $F_4^{(2)}$ und $F_5^{(2)}$ sind vernachlässigbar klein.

Deshalb sind in einer guten Näherung die Proportionalitätsfaktoren in den Gleichungen (26, 28, 29) gleich und können durch eine einzige gemeinsame Konstante C ersetzt werden. Die Intensitätsverteilung aller 3 Zweige ist deshalb nur durch die J-Abhängigkeit der 3j-Symbole, die Spinfaktoren und den Boltzmann-Faktor bestimmt.

3.4.2. Linienstärken für die ν_4^1 Bande

Die ν_4^1 Rotations-Schwingungsbande kommt durch Übergänge zwischen den Zuständen

$$\Psi_{U=L=0} \Psi_{J,L=0,m} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{U=1,J+\Delta J,L=1,m} + (-1)^{\Delta J} \Psi_{U=1,J+\Delta J,L=-1,m})$$

zustände. Wie vorher ist das Matrixelement von (f_{20}) in diesen Zuständen zu berechnen. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left| (f_{20})_{U=1,J+\Delta J,L=1,m=1}^{U=1,J+\Delta J,L=1,m=1} + (-1)^{\Delta J} (f_{20})_{U=1,J+\Delta J,L=-1,m=1}^{U=1,J+\Delta J,L=-1,m=1} \right|^2 \\ &= (2J+1)(2(J+\Delta J)+1) \begin{pmatrix} J+\Delta J & 2 & J \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}^2 \cdot \\ & \cdot \frac{1}{2} \left| \begin{pmatrix} J+\Delta J & 2 & J \\ -1 & -1 & 0 \end{pmatrix} (f_{2,-1})_{U=0}^{U=1} + \begin{pmatrix} J+\Delta J & 2 & J \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} (-1)^{\Delta J} (f_{2,1})_{U=0}^{U=1} \right|^2. \end{aligned}$$

Berücksichtigt man die Symmetrie der Wignersymbole und verwendet die Gleichungen (10, 11, 12), so erhält man für die Linienstärke:

$$(44) \quad \begin{aligned} & \left(L^2 \right)_{v=0, J, L=0}^{v=1, J+\Delta J, L=1} \\ &= \frac{1}{2} (2J+1)(2(J+\Delta J)+1) \begin{pmatrix} J+\Delta J & 2 & J \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \left| \left(\bar{f}_{2,1} + \bar{f}_{2,-1} \right)_{v=0}^{v=1} \right| \end{aligned}$$

$$= \begin{cases} \frac{3}{2} \cdot \frac{(2J+1)}{(2J-1)(2J+3)} F_{01}^{(1)} & \Delta J = 0 \\ \frac{1}{2} J \cdot F_{01}^{(1)} & \Delta J = 1 \\ \frac{(J+1)(J+3)}{2J+3} F_{01}^{(1)} & \Delta J = 2 \end{cases}$$

$$F_{01}^{(1)} = \left| \left(\bar{f}_{2,1} + \bar{f}_{2,-1} \right)_{v=0}^{v=1} \right|^2.$$

3.4.3. Linienstärken für die $2v_4^2 - v_4^1$ Bande

Die "Hot-band" kommt durch Übergänge zwischen den Anfangszuständen von v_4^1

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{v=1, J, l=1, m} + \kappa \psi_{v=1, J, l=1, m} \right)$$

und den Endzuständen von $2v_4^2$ (in 0-ter Näherung)

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{v=2, J+\Delta J, l=2, m} + \kappa (-1)^{\Delta J} \psi_{v=2, J+\Delta J, l=2, m} \right)$$

zustände.

Wie üblich wird das Absolutquadrat des Matrixelements von f_{20} in diesen Zuständen ausgeschrieben. Die Übergänge zwischen den Zuständen mit $l = 1 \rightarrow l = -2$, bzw. $l = -1 \rightarrow l = 2$ sind nicht erlaubt, da eine Projektion $q' = \Delta l = \pm 3$ des Drehimpulses $l=2$ nicht auftreten kann.

Ähnlich wie im vorigen Abschnitt erhält man:

$$(45) \quad \left(L^{(2)} \right)_{\substack{v=2, J+1, l=2 \\ v=1, J, l=1}} = \frac{1}{4} (J+1)(2(J+1)+1) \begin{pmatrix} J+1 & 2 & J \\ -2 & 1 & 1 \end{pmatrix}^2 F_{12}^{(1)}$$

$$= \left\{ \begin{array}{ll} \frac{27}{8} \cdot \frac{(J-1)(J+2)(2J+1)}{(2J+3)(J+1)(2J-1)} F_{12}^{(1)}, & \Delta J = 0 \\ \frac{1}{8} \cdot \frac{(J-2)^2(J+3)}{J(J+1)} F_{12}^{(1)}, & \Delta J = 1 \\ \frac{1}{4} \cdot \frac{J(J+3)(J+4)}{(2J+3)(J+1)} F_{12}^{(1)}, & \Delta J = 2 \\ \frac{1}{8} \cdot \frac{(J-3)^2(J+2)}{J(J-1)} F_{12}^{(1)}, & \Delta J = -1 \\ \frac{1}{4} \cdot \frac{J(J-2)^2 - 3(J-2)}{J(2J-1)} F_{12}^{(1)}, & \Delta J = -2 \end{array} \right.$$

$$F_{12}^{(1)} = \left| (\overline{f_{2,1}} + \overline{f_{2,-1}})_{\substack{v=2 \\ v=1}} \right|^2.$$

3.4.4. Linienstärken für die $2\nu_4^0 - \nu_4^1$ Bande

Die Übergänge erfolgen zwischen den Anfangszuständen von ν_4^1

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\nu=1, J, L=1, m} + (-1)^{\Delta J} \psi_{\nu=1, J, L=-1, m})$$

und den Endzuständen von $2\nu_4^0$ (0-te Näherung)

$$\psi_{\nu=2, J+\Delta J, L=0, m}$$

Die Linienstärken berechnen sich zu

$$(46) \quad \left(L^{(2)} \right)_{\nu=1, J, L=1}^{\nu=2, J+\Delta J, L=0} =$$

$$= \frac{1}{2} (2J+1)(2(J+\Delta J)+1) \begin{pmatrix} J+\Delta J & 2 & J \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} F_{12}^{(1)} =$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{3}{2} \frac{(2J+1)}{(2J-1)(2J+3)} F_{12}^{(1)} & , \quad \Delta J = 0 , \\ \frac{J+2}{2} F_{12}^{(1)} & , \quad \Delta J = 1 , \\ \frac{J(J+2)}{2J+3} F_{12}^{(1)} & , \quad \Delta J = 2 . \end{array} \right.$$

Für $\Delta J = -1$ bzw. $\Delta J = -2$ setze man $J := J-1$ bzw. $J := J-2$.

3.4.5. Linienstärken für die $2\nu_4^0$ Bande

Die $2\nu_4^0$ Bande kommt durch Übergänge zwischen

$$\psi_{\nu=L=0} \psi_{J, L=0, m} \longrightarrow \psi_{\nu=2, J+\Delta J, L=0, m}$$

zustände. Das Matrixelement von f_{20} in diesen Zuständen gibt:

$$\left| (f_{20})_{\substack{v=2, J+\Delta J, L=0, m=1 \\ v=0, J, L=0, m=1}} \right|^2 \\ = (2J+1) [2(J+\Delta J)+1] \begin{pmatrix} J+\Delta J & 2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \cdot \left| (\overline{f_{20}})_{v=2} \right|^2.$$

Die Linienstärken sind

$$(47) \quad \begin{aligned} & (L^{(2)})_{\substack{v=2, J+\Delta J, L=0 \\ v=0, J, L=0}} = \\ & = \begin{cases} \frac{(2J+1)(J+1)J}{(2J+3)(2J-1)} \left| (\overline{f_{20}})_{v=2} \right|^2 & \Delta J = 0 \\ \frac{3 \cdot (J+2)(J+1)}{2(2J+3)} \left| (\overline{f_{20}})_{v=2} \right|^2 & \Delta J = 2 \end{cases} \end{aligned}$$

Für $\Delta J = -2$ setze man $J := J-2$

Übergänge mit $\Delta J = \pm 1$ treten nicht auf, das geht zum Beispiel aus Abb. 7 deutlich hervor.

3.4.6. Linienstärken für die $2\nu_4^2$ Bande

Die Übergänge erfolgen zwischen dem Grundzustand

$$\psi_{v=0, l=0} \quad \psi_{J, l=0, m}$$

und den Endzuständen von $2\nu_4^2$ (in 0-ter Näherung):

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{v=2, J+\Delta J, l=2, m} + \kappa (-1)^{\Delta J} \psi_{v=2, J+\Delta J, l=-2, m}).$$

Wie zuvor wird das Absolutquadrat des Matrixelements von f_{20} in diesen Zuständen angeschrieben.

$$\frac{1}{2} \left| (f_{20})_{\substack{v=2, j+\Delta j, l=2, m=1 \\ v=0, j, l=0, m=1}}^{v=2, j+\Delta j, l=2, m=1} + (-1)^{\Delta j} \kappa (f_{20})_{\substack{v=2, j+\Delta j, l=-2, m=1 \\ v=0, j, l=0, m=1}}^{v=2, j+\Delta j, l=-2, m=1} \right|^2$$

$$= \frac{1}{2} (2j+1) [2(j+\Delta j)+1] \begin{pmatrix} j+\Delta j & 2 & j \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}^2$$

$$\times \begin{pmatrix} j+\Delta j & 2 & j \\ -2 & 2 & 0 \end{pmatrix} (f_{20})_{\substack{v=2 \\ v=0}}^{v=2} + (-1)^{\Delta j} \kappa \begin{pmatrix} j+\Delta j & 2 & j \\ 2 & -2 & 0 \end{pmatrix} (f_{20})_{\substack{v=2 \\ v=0}}^{v=2}$$

Daraus folgt bei Berücksichtigung der Symmetrie der Wigner-symbole und der Auswahlregeln (es sind nur Übergänge $s \leftrightarrow s$ und $+ \leftrightarrow +$ erlaubt, s. Abb. 7) für die Linienstärke $a \leftrightarrow a$ $- \leftrightarrow -$

$$(48) \quad (L^{(2)})_{\substack{v=2, j+\Delta j, |l|=2 \\ v=0, j, l=0}}^{v=2, j+\Delta j, |l|=2}$$

$$= \frac{1}{2} (2j+1) [2(j+\Delta j)+1] \begin{pmatrix} j+\Delta j & 2 & j \\ -2 & 2 & 0 \end{pmatrix}^2 \left| (f_{22})_{\substack{v=2 \\ v=0}}^{v=2} + (f_{2-2})_{\substack{v=2 \\ v=0}}^{v=2} \right|^2$$

$$= \begin{cases} \frac{3}{4} \frac{(2j+1)(j+2)(j-1)}{(2j+3)(2j-1)} (F_{22}^{(2)}) & \Delta j = 0 \\ \frac{1}{4} \frac{(j+3)(j+4)}{j} (F_{22}^{(2)}) & \Delta j = 1 \\ \frac{1}{8} \frac{(j+3)(j+4)}{2j+3} (F_{22}^{(2)}) & \Delta j = 2, \end{cases}$$

mit

$$F_{22}^{(2)} = \left| (f_{22})_{\substack{v=2 \\ v=0}}^{v=2} + (f_{2-2})_{\substack{v=2 \\ v=0}}^{v=2} \right|^2$$

Da im experimentellen Spektrum die heißen Banden zu den Übergängen $2\nu_4^2$ bzw. $2\nu_4^0$ auftreten, müßten die Linienstärken zu diesen Übergängen analog wie bisher berechnet werden, um das Spektrum vollständig verstehen zu können. Da jedoch im wesentlichen nur die Q-Zweige der heißen Banden erscheinen (die Schwingungsrotationen mit $\Delta J = \pm 1, \pm 2$ sind sehr intensitäts-schwach), genügt eine ähnliche Überlegung wie in Gleichung (42). Entwickelt man z.B. $(f_{20})_{\nu=0}^{\nu=2}$ nach den Normalkoordinaten, so kommt man wie in Gleichung (42) zu den Größen $f_z^{(2\nu_4)}$, die für die Intensität der Obertöne und heißen Banden mit $\Delta \nu = 2$ zuständig sind. Um die Gesamtintensität zu erhalten, müssen noch die Matrixelemente

$$\langle \nu_4, L | q_{4a}^2 + q_{4b}^2 | \nu_4 + 2, L \rangle$$

des zweidimensionalen harmonischen Oszillators berechnet und der Boltzmannfaktor berücksichtigt werden.

Ebenso müssen für die Δ -Übergänge die Matrixelemente

$$\langle \nu_4, L \pm 1 | q_{4\pm}^2 | \nu_4 + 2, L \mp 1 \rangle$$

und

$$\langle \nu_4, L | q_{4\pm}^2 | \nu_4 + 2, L \pm 2 \rangle$$

berechnet werden.

4. Registrierung und Diskussion der Spektren des Acetylenmoleküls

4.1 Aufbau der Raman-Apparatur

Bei allen Messungen wurde eine 90° -Streuanordnung verwendet, die schematisch in Abb. 8 dargestellt ist.

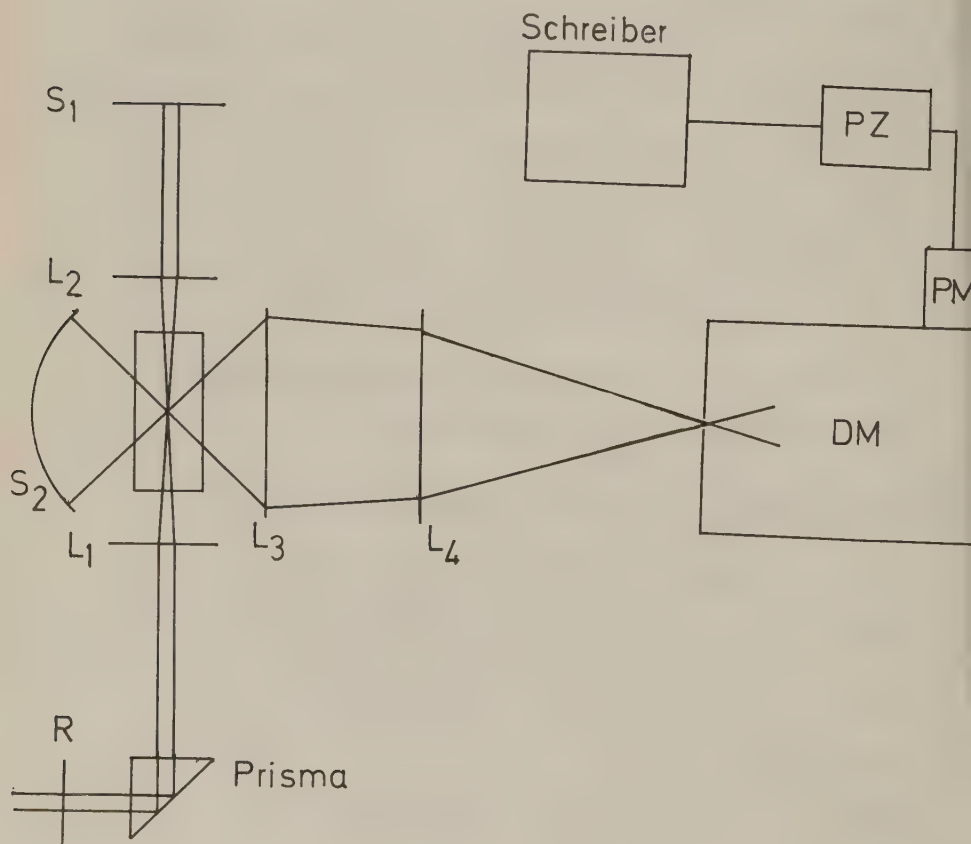


Abb. 8 Schematischer Aufbau der Raman-Apparatur

Der Strahl eines Argon-Ionen-Lasers wird von der Linse L_1 in die Küvette fokussiert. Vor der Linse L_1 kann ein Rotator R in den Strahlengang eingeschwenkt werden, mit dem die Polarisationsrichtung des Laserstrahls um 90° gedreht wird. Das in 90° zur Einfallrichtung des Laserstrahls gestreute Licht wird von einem Objektiv L_3 gesammelt und auf den Spalt des Doppelmonochromators abgebildet. Die Linse L_4 verändert den Eintrittswinkel des Strahlenbündels so, daß das Spektrometer richtig ausgeleuchtet ist.

Um die Intensität des Ramanstreulichts zu erhöhen, wurde ein Hohlspiegel S_2 angebracht, der das rückwärts gestreute Licht über die Linsen L_3 und L_4 auf den Spalt des Doppelmonochromators abbildet. Damit kann die Intensität des Ramanstreulichts abgesehen von Reflexionsverlusten um einen Faktor 2 erhöht werden. Eine weitere Verdopplung der Streuintensität erhält man, wenn der Laserstrahl über eine Linse L_2 parallel gemacht und vom ebenen Spiegel S_1 in sich selbst reflektiert wird.

Die vier Linsen L_1 , L_2 , L_3 und L_4 sowie die beiden Spiegel S_1 und S_2 und die Küvette K stehen auf justierbaren Halterungen, die in drei Raumrichtungen verschiebbar sind.

Zu Messungen von Depolarisationsgraden kann vor dem Eingangsspalt des Doppelmonochromators ein Polarisationsfilter angebracht werden.

Das aus dem Austrittsspalt des Doppelmonochromators kommende Licht fällt auf die Photokathode eines Photomultipliers, der

die einzelnen Photonen in elektrische Impulse umwandelt. Diese Impulse werden in einem Photonen-zähler verarbeitet und als Analogsignal mit Hilfe eines Kompensationsschreibers registriert.

Als Erregerlichtquelle wird ein Spectra Physics, Mod. 170 Argon-Ionen-Laser verwendet, der eine Leistung von je 8 W in den Linien 488 und 515 nm, 1,5 W in der Linie 458 nm und etwa 1 W in den UV-Linien bei 351 und 364 nm zusammen besitzt.

Zur spektralen Zerlegung dient ein 1 m Jarrel-Ash-Doppelmonochromator, der mit holographischen Gittern mit 2400 Linien/mm ausgerüstet ist. Der Gittervorschub des Doppelmonochromators erfolgt über einen Sinus-Antrieb, er ist also linear in den Wellenlängen.

Der Photomultiplier RCA 31034 A-02 mit einer GaAs-Kathode, die eine negative Elektronenaffinität hat, besitzt eine hohe Quantenausbeute (47 % bei 350 nm) und einen Dunkelstrom von weniger als 5 Impulsen je Sekunde, wenn er auf -30° C gekühlt wird. Die Impulse werden mit einem Photonen-zähl-system registriert /20,21/.

Bei der Abbildung des Streulichts auf den Eingangsspalt des Spektrometers kommt es darauf an, daß möglichst viel Streulicht gesammelt wird. Dabei sind folgende apparativen Forderungen zu berücksichtigen:

1. Der vom Objektiv L_3 erfaßte Raumwinkel (Streu-kegel) soll möglichst groß sein.

2. Das Bild des Laserfokus auf dem Eingangsspalt soll höchstens so groß wie die Spaltbreite sein.
3. Das Spektrometer soll richtig ausgeleuchtet sein.

Diese Forderungen können nicht alle gleichzeitig und unabhängig voneinander erfüllt werden. Eine ausführliche Diskussion dieser Zusammenhänge wurde von Barrett und Adams /22/ sowie Schwiesow /23/ durchgeführt. Aufgrund dieser Überlegungen und eigenen Messungen /24/ ergaben sich für die Linsen folgende Werte:

Fokussierungslinse L_1 $f = 4$ cm,

Abbildungslinse L_3 Objektiv "Leitz Canada" 1:1,4 $f = 3,5$ cm,

Abbildungslinse L_4 $f = 15$ cm.

Wegen der kurzen Brennweite von L_1 ist der Durchmesser des Fokus nach /22/ so klein, daß sein vergrößertes Bild noch durch einen relativ kleinen Spalt paßt. Die Verwendung von zwei Linsen (L_3 und L_4) für die Abbildung bewirkt, daß man mit dem Objektiv näher an das Streuzentrum rücken kann und damit einen größeren Raumwinkel erfaßt.

Die hohe Dispersion der holographischen Gitter in Verbindung mit der großen Laserleistung und den oben beschriebenen Maßnahmen gibt dieser Meßanordnung eine gute Auflösung von etwa $0,25 \text{ cm}^{-1}$ im sichtbaren Spektralbereich.

Zur Verschiebung der Fokussierungs- bzw. Abbildungslinsen L_1 , L_2 , L_3 und L_4 sowie der Spiegel S_1 und S_2 wurden Justierhalterungen gebaut, die eine sehr genaue Einstellung ermöglichen.

Dazu siehe /25/. Besonders für das Abbildungsobjektiv L_3 , sowie den Spiegel S_2 ist eine sehr feine und reproduzierbare Verschiebung äußerst wichtig.

4.2 Durchführung der Messungen

Die Messungen an Acetylen wurden ausschließlich mit der Linie bei 514,5 nm des Argon-Ionen-Lasers als Erregerlinie durchgeführt. Um die Intensität des Raman-Streulichts zu erhöhen, wurde ursprünglich das reine Rotationsspektrum bei einem Druck von 800 Torr registriert. Dabei trat jedoch eine starke Druckverbreiterung der Rotations-Raman-Linien auf, die die Auflösung des Spektrums stark herabsetzte. Diese Stoßverbreiterung ist bei dem "langen" Acetylenmolekül besonders groß. Zudem wird durch die Stoßverbreiterung die Linienform geändert: die verbreiterten Linien haben ein Lorentzprofil, während die unverbreiterten Linien einen höheren Anteil an Gauß'scher Linienform besitzen. Abb. 9 zeigt die Abhängigkeit der Intensität und der Linienbreite vom Gasdruck.

In Kurve A ist die Maximums-Intensität als Funktion des Drucks dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, daß dieser Zusammenhang nicht linear ist.

Kurve B zeigt die Linienbreite bei 1/10 der Linienhöhe, also den "Fuß" der Linie, und Kurve C die Halbwertsbreite der Linie.

Im Bereich von 300-1000 Torr nimmt die Linienbreite sowohl von Kurve B wie auch von C linear mit dem Druck zu, wobei die Steigung von B mehr als doppelt so groß ist.

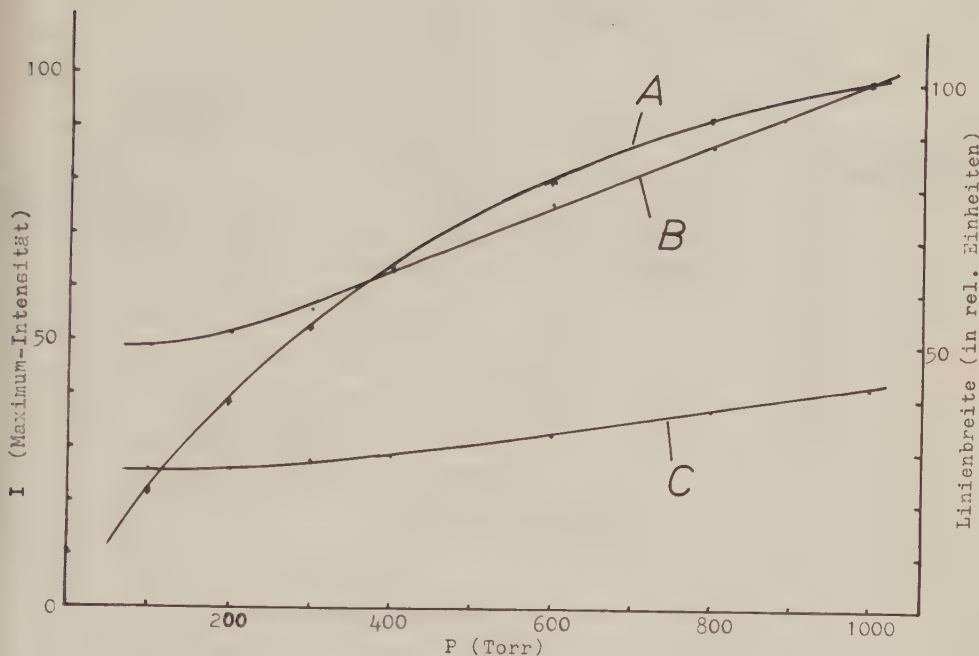


Abb. 9 Druckverbreiterung beim Acetylenmolekül
Abhängigkeit der Maximum-Intensität (A) und der
Linienbreite vom Druck (C:Halbwertsbreite,B:Fuß-
breite bei 1/10 der Linienhöhe).

Bei einem Druck unterhalb von etwa 200 Torr gehen die beiden Kurven B und C allmählich in einen konstanten Wert über, d.h. bei diesem Druck ist die Druckverbreiterung der Linien gegenüber dem apparativen Linienprofil zu vernachlässigen.

Die Spektren in Abb. 11 und 12 sind deshalb bei einem Druck von 200 Torr registriert worden. Zur Druckmessung wurde ein Quecksilbermanometer eingesetzt, das während der Messung ständig an die Küvette angeschlossen blieb. Den Aufbau zeigt

Abb. 10.

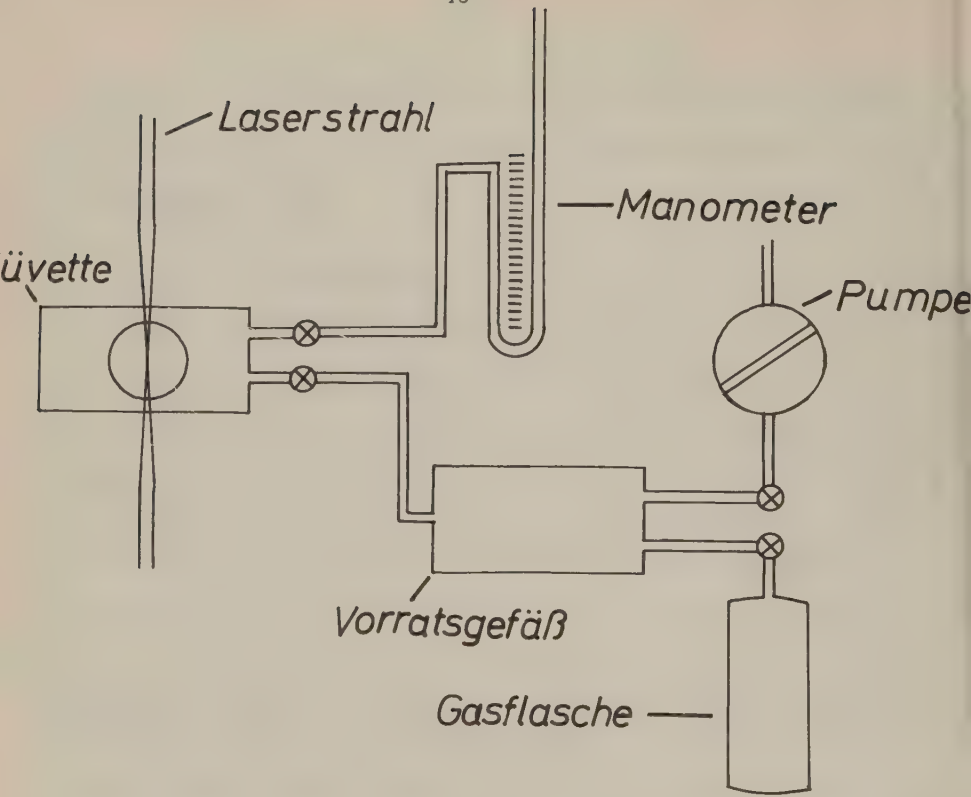


Abb. 10 Abfüllapparatur zur Messung der Druckverbrei-
terung von Acetylen

4.3 Diskussion der Ramanspektren des Acetylenmoleküls

4.3.1 Reines Rotationsspektrum

Die Struktur des reinen Rotationsspektrums in Abb. 11 wird hauptsächlich durch die S- und O-Zweige des Schwingungsgrundzustandes gebildet. Die Intensitätsverteilung der einzelnen Linien wird durch das Zusammenwirken der Linienstärken, die nach Gleichung (38) proportional mit J anwachsen, und der Boltzmannverteilung, die mit dem Faktor $\exp(-hcB J(J+1)/kT)$ abfällt, verursacht. Aufgrund des Kernspins verhält sich das statistische Gewicht von alternierenden Niveaus wie 3:1, das erklärt den Intensitätswechsel aufeinanderfolgender Linien. Der Abstand der Linien des S- und O-Zweigs zueinander beträgt $4B$, der Abstand zur Rayleighlinie $6B$.

In einer Umgebung von etwa 30 cm^{-1} zur Erregerlinie beobachtet man zusätzliche Linien, die durch Übergänge zwischen den angeregten Zuständen der π_g - und π_u -Schwingungen zustande kommen. Im Energieniveauschema von Abb. 6 sind einige dieser Übergänge dargestellt. In Abb. 11 sind nur die Linien des R- und P-Zweiges zu erkennen, die Linien des S_π - bzw. O_π -Zweiges fallen mit den Linien des Grundzustandes zusammen. Die Intensitäten der Linien des R- und P-Zweiges fallen mit dem Faktor $\exp(-hcB [J(J+1) - 1]/kT)$ nach (40) ab, so daß sie bald verschwinden. Die relative Intensität dieser Linien zu den Linien des Grundzustandes wird durch den Boltzmannfaktor bestimmt. Bei einer Temperatur von 300°K befinden sich in den Niveaus bei 613 cm^{-1} bzw. 730 cm^{-1} 5 % bzw. 3 % aller Moleküle. Diese Zahlen müssen jedoch noch mit einem Faktor

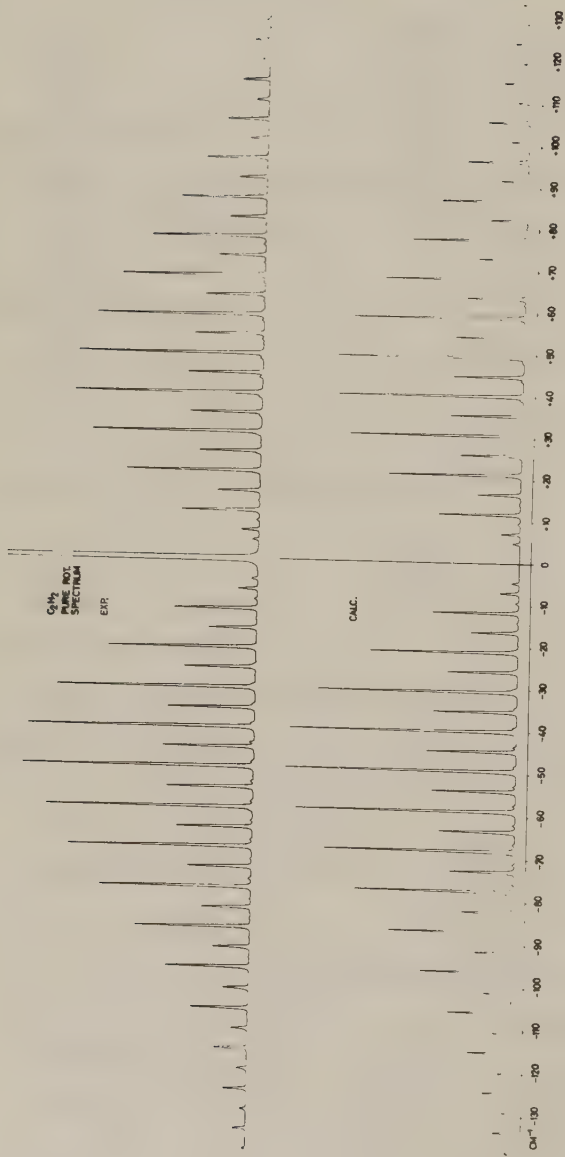


Abb. 11 Reines Rotationspektrum von Acetylen

2 multipliziert werden, da die 1-Typ Entartung nicht aufgelöst werden kann. In Abb. 12 ist ein vergrößerter Ausschnitt des Rotationsspektrums dargestellt.

Zur Berechnung des Spektrums wurde im ersten Schritt die einfachste Näherung verwendet, d.h. alle Parameter außer $\bar{f}_Z^{(0)}$ in Gleichung (43) wurden vernachlässigt /17/. Die Linienstärken ergeben sich dann einfach zu

$$(\mathcal{L}^{(2)})^Z = \frac{3(J+1)(J+2)}{2(2J+3)} (\bar{f}_Z^{(0)})^2$$

$$(\mathcal{L}_t^{(2)})_R = \frac{3}{J+1} (\bar{f}_Z^{(0)})^2$$

$$(\mathcal{L}_t^{(2)})_S = \frac{3J(J+3)}{2(2J+3)} (\bar{f}_Z^{(0)})^2$$

Der jetzt gemeinsame Faktor $(\bar{f}_Z^{(0)})^2$ wurde so gewählt, daß die berechnete und gemessene Intensität irgendeiner starken Linie, z.B. der Linie des S-Zweigs S (9), übereinstimmen. Mit diesem jetzt festen Faktor sollte sich automatisch das gesamte Rotationsspektrum in Übereinstimmung zum experimentellen Spektrum ergeben, wenn die gewählte Näherung genau genug war. Das ist in den beiden Abb. 11, 12 dargestellt.

Das berechnete Spektrum wurde mit einem Computerprogramm /9/ auf diese Weise simuliert, daß jede einzelne Linie mit einem apparativen Profil gefaltet wurde. Dieses Verfahren ist genau bei Altmann und Strey /26/ beschrieben. Aufgrund der starken Druckverbreiterung, die auch bei einem herabgesetzten Druck von 200 Torr noch deutlich die Linienform

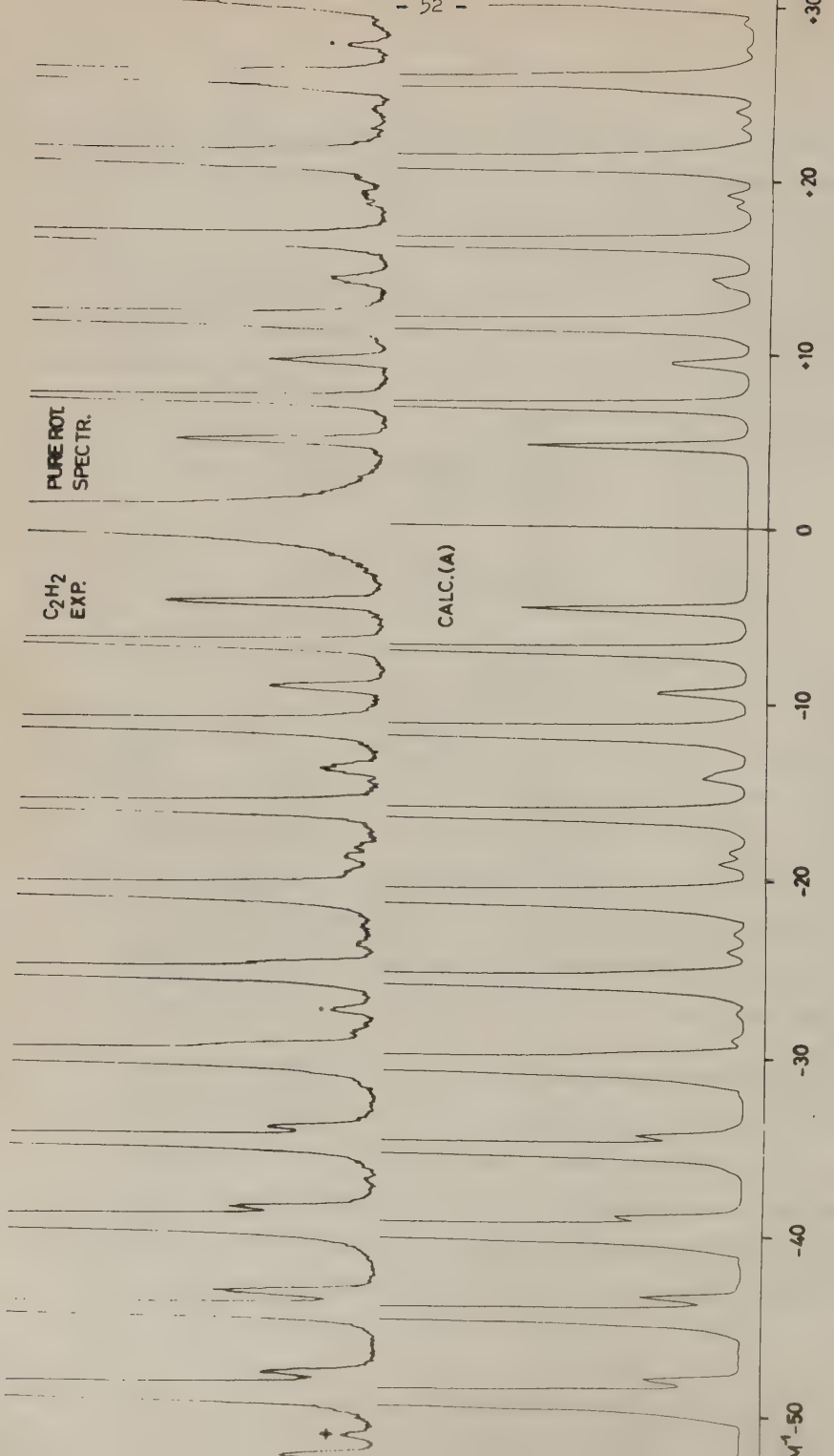


Abb. 12 Das reine Rotationspektrum von Acetylen (vergrößerter Ausschnitt)

bestimmte, konnte nicht das gemessene Profil der Erregerlinie einprogrammiert werden. Es wurde deshalb das Profil der $S(1)$ -Linie verwendet. Diese Linie besteht aus einer starken S_{Σ} -Komponente, die S_{π} -Anteile sind sehr viel schwächer und liegen zudem sehr dicht neben der starken Linie, so daß das Profil gut dem einer einzigen Linie entspricht.

Man sieht in den Abb. 11, 12, daß das experimentelle Spektrum bis auf einige kleinere Diskrepanzen sehr gut reproduziert wird.

So ist zum Beispiel die $R(1)$ -Linie etwas höher als im Experiment. Im Gegensatz dazu sind die $R(3)$ - und $R(5)$ -Linien etwas zu wenig intensiv. Zum Teil sind diese Unterschiede sicher durch den Fehler bei der Intensitätsmessung verursacht, der bis zu 10 % betragen kann.

Bei weiteren Simulationsversuchen sollte festgestellt werden, wie sich das berechnete Spektrum bei Berücksichtigung der anderen Parameter in Gleichung (43) ändert.

Es zeigt sich, daß das Spektrum sehr empfindlich auf die Konstanten $F_4^{(2)}$ und $F_5^{(2)}$ reagiert. Wenn diese größer als 10 % von $\bar{f}_{\Sigma}^{(0)}$ gewählt werden, ergibt sich eine vollkommen falsche Intensitätsverteilung des R-Zweiges. Denn diese Konstanten lassen den R-Zweig mit dem Faktor $(J+1)$ anwachsen.

Sind die Konstanten im Größenverhältnis von 1 % zu $\bar{f}_{\Sigma}^{(0)}$, kann das Spektrum ebenfalls nicht in Übereinstimmung zum Experiment gebracht werden. Wenn jetzt die Vorzeichen von $F_4^{(2)}$ und $F_5^{(2)}$ gleich gewählt werden, haben die 1-Typ-Dubletts auf

der Stokesschen Seite des R-Zweiges sehr unterschiedliche Intensität. Denn diese 1-Typ-Komponenten ergeben sich aus Übergängen zwischen dem Π_g - und Π_u -Zustand. Diese Π_g - Π_u -Übergänge können nicht aufgelöst werden und haben abwechselnd das statistische Gewicht 1 bzw. 3.

Sind die Vorzeichen von $F_4^{(2)}$ und $F_5^{(2)}$ entgegengesetzt, bekommen die 1-Typ-Komponenten des R-Zweigs auf der anti-Stokes-schen Seite stark unterschiedliche Intensitäten. Deshalb können die Konstanten $F_4^{(2)}$ und $F_5^{(2)}$ gleich Null gesetzt werden mit einer oberen Grenze von etwa 0,1 % zu $\bar{f}_z^{(0)}$. Das Verschwinden dieser Parameter bedeutet, daß die Übergänge $l=1 \leftrightarrow l=-1$ nicht maßgeblich stattzufinden scheinen.

Auf die Konstanten $\bar{f}_z^{(2\nu_4)}$ und $\bar{f}_z^{(2\nu_5)}$ reagiert das Spektrum nicht sehr empfindlich. Obwohl beide Werte nicht vollständig unabhängig eingesetzt werden können, sind doch Veränderungen im Bereich von

$$0 \leq \left| \frac{\bar{f}_z^{(2\nu_k)}}{\bar{f}_z^{(0)}} \right| \leq 0,2$$

gestattet, ohne daß die Übereinstimmung zum Experiment beeinträchtigt wird.

Im Abstand von etwa 35 cm^{-1} von der Erregerlinie treten von jeder Rotationslinie nach innen kleinere Linien aus. Diese sind dem Isotop $\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{H}_2$ zuzuordnen, das eine etwas kleinere Rotationskonstante B besitzt und mit einer statistischen Häufigkeit von 2,2 % auftritt.

4.3.2 Die ν_4 -Bande

Das Spektrum der ν_4 -Schwingung wurde in einem Bereich von etwa 500 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} zur Erregerlinie $514,5\text{ nm}$ registriert, dazu siehe Abb. 13.

Die Struktur dieser Bande wird durch die O, P, R, S-Zweige der Rotationsschwingungsübergänge zwischen Schwingungsgrundzustand und der $\nu_4 = 1$ (Π_g) Schwingung bestimmt. Der Q-Zweig dieser Bande ist nur schwach ausgebildet. Die schon früher erwähnte Rotations-l-Typ Verdopplung, d.h. die Verschiebung des R- und P-Zweigs gegenüber dem S- und O-Zweig nach kleineren Wellenzahlen, ist hier deutlich zu sehen.

Zu diesen Linien kommen weitere Banden, die in Abb. 5 eingezeichnet sind, also die $(2\nu_4)^0 - \nu_4^1$, die $(2\nu_4)^2 - \nu_4^1$, die $(\nu_4\nu_5)^0 - \nu_5^1$ und die $(\nu_4\nu_5)^2 - \nu_5^1$ Bande. Diese heißen Banden besitzen allerdings weit geringere Intensität, entsprechend ihrer Besetzungszahl nach der Boltzmannstatistik.

Wie im reinen Rotationsspektrum gibt auch hier das $\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{H}_2$ -Molekül einen beobachtbaren Beitrag von seiner ν_4^1 -Bande.

Das in Abb. 13 dargestellte Spektrum wurde bei Atmosphärendruck registriert und zeigt deshalb eine Druckverbreiterung seiner Linien.

Bei der Simulation dieser Bande wurden die ν_4^1 -Übergänge, die $(2\nu_4)^{2,0} - \nu_4^1$ -Bande sowie die ν_4^1 -Bande des $\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{H}_2$ -Moleküls berücksichtigt /9/.

Zur Berechnung der Linienlagen und Intensitäten wurden die

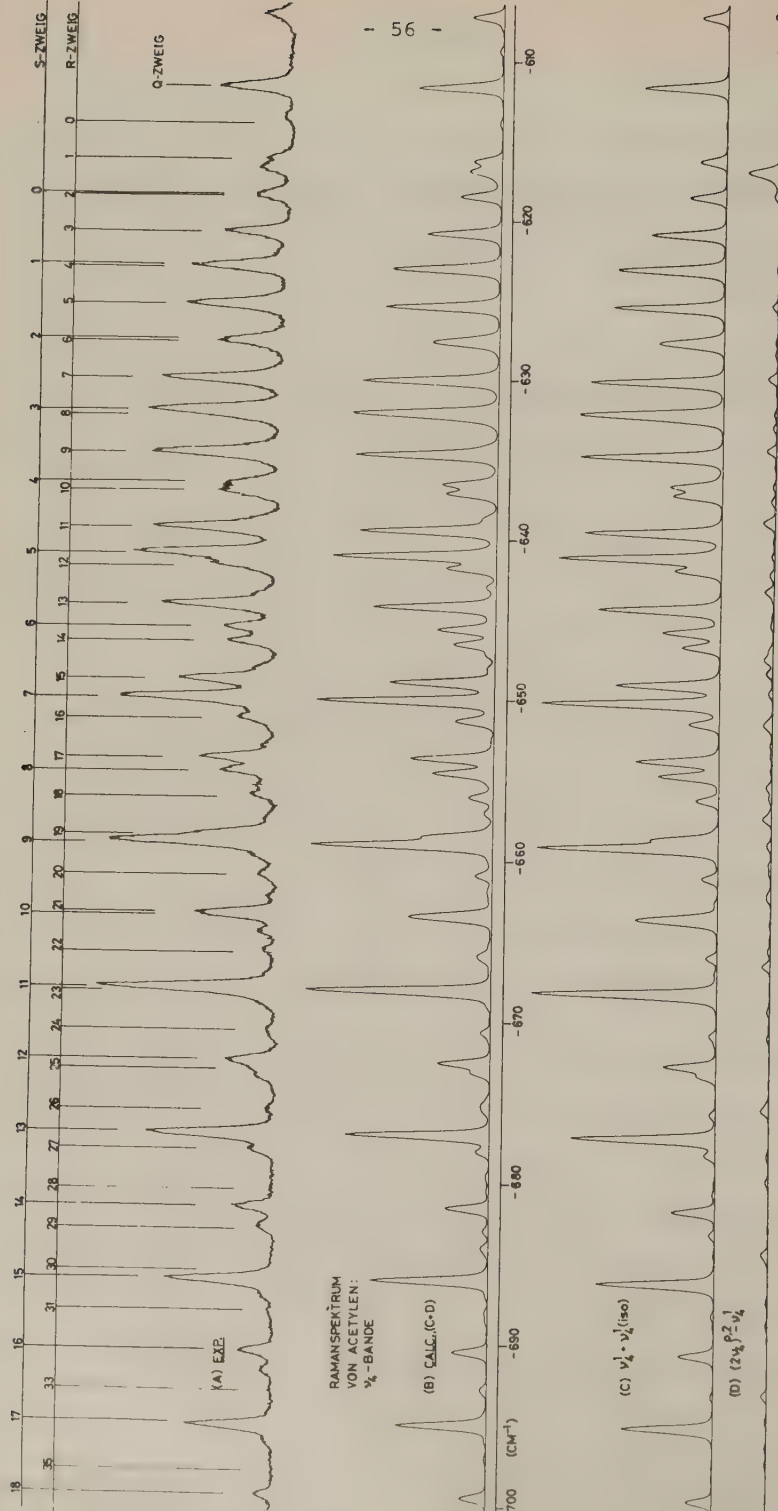
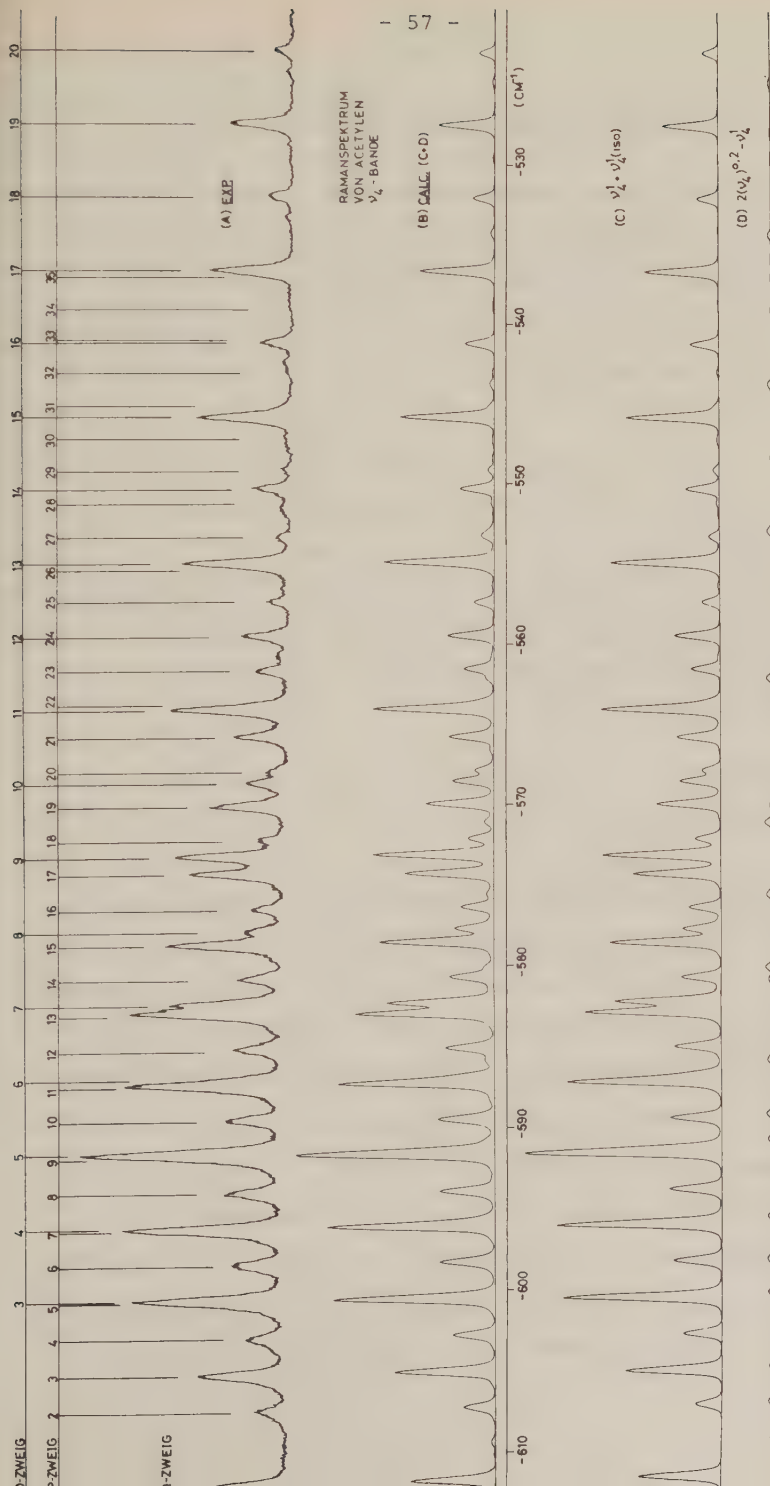


Abb. 13 ν_4 -Bande von Acetylen



zu Abb. 13

in Abschnitt 3 abgeleiteten Formeln verwendet.

Die in den Formeln verwendeten Näherungen versagen mit größerem J , bei etwa $J=20$. So sind die Ergebnisse für größere J sowohl bezüglich der Intensität und der Linienlagen unsicher. Möglicherweise erklären sich dadurch einige Unterschiede zwischen Simulation und Experiment. Bei der Simulation wurde das gleiche Faltungsprofil wie beim reinen Rotationsspektrum übernommen, so daß die stärkere Druckverbreiterung der experimentell gemessenen Linien nicht voll dargestellt wird.

Ebenfalls wie beim reinen Rotationsspektrum werden die Konstanten, die die Intensität bestimmen, so festgesetzt, daß bei einer starken Linie die berechnete und gemessene Intensität übereinstimmen.

Die restlichen Linien des Gesamtspektrums werden dann recht befriedigend dargestellt.

Bei der Registrierung des Spektrums, die mehrere Stunden benötigte, traten kleinere Schwankungen im Gleichlauf des Gitterantriebes des Spektrometers auf. Deshalb ist die Anpassung der Dispersion auf dem Registrierpapier zwischen Experiment und Simulation nicht vollständig gelungen. Bei dieser Simulation sind die Parameter $F_{01}^{(1)}$, $F_{12}^{(1)}$ genau wie beim reinen Rotationsspektrum die Parameter $F^{(0)}$ und $F^{(2)}$ unabhängig voneinander gewählt worden. Es treten jedoch Zusammenhänge in der σ -Abhängigkeit dieser Parameter auf, dazu siehe Gleichung (42). Eine weitere Untersuchung der $(2v_4)^{2,0-v_4^1}$ Struktur sollte deshalb im Zusammenhang stehen mit einer Berechnung der

$(2\nu_4)^{2,0}$ -Bande. Im folgenden Abschnitt soll darauf kurz eingegangen werden.

Die $\nu_4\nu_5$ Kombinationstöne wurden bei dieser Simulation noch nicht berücksichtigt, deswegen können einige Linienlagen nicht zugeordnet werden. Die Daten für die Linienlagen und Intensitäten findet man in /9/.

4.3.3 Die $(2\nu_4)^{2,0}$ -Bande

Diese Bande kommt durch Übergänge von Grundzustand in den Oberton der ν_4 -Schwingung zustande. Dieser Zustand besitzt die Symmetrierassen $\Pi_g \times \Pi_g = \Sigma_g^+ + \Delta_g$, die aufgespalten sind und einen Abstand von 4944 haben. Zusätzlich zu diesem Oberton treten im Spektrum mehrere heiße Banden auf, die durch Übergänge von den angeregten ν_4 , $2\nu_4$, $3\nu_4$ Zuständen in die $3\nu_4$, $4\nu_4$, $5\nu_4$ Zustände zustande kommen. Die Intensität dieser heißen Banden ist durch den Boltzmannfaktor und die Matrixelemente des zweidimensionalen Oszillators bestimmt. In Abb. 14 sind die Energieniveaus und einige Übergänge des Q-Zweigs des Obertons und einiger heißer Banden dargestellt.

Berechnet man nach den in Abschnitt 3 angegebenen Formeln die Linienlagen für die Q-Zweige dieser Bande, so erhält man folgende Werte:

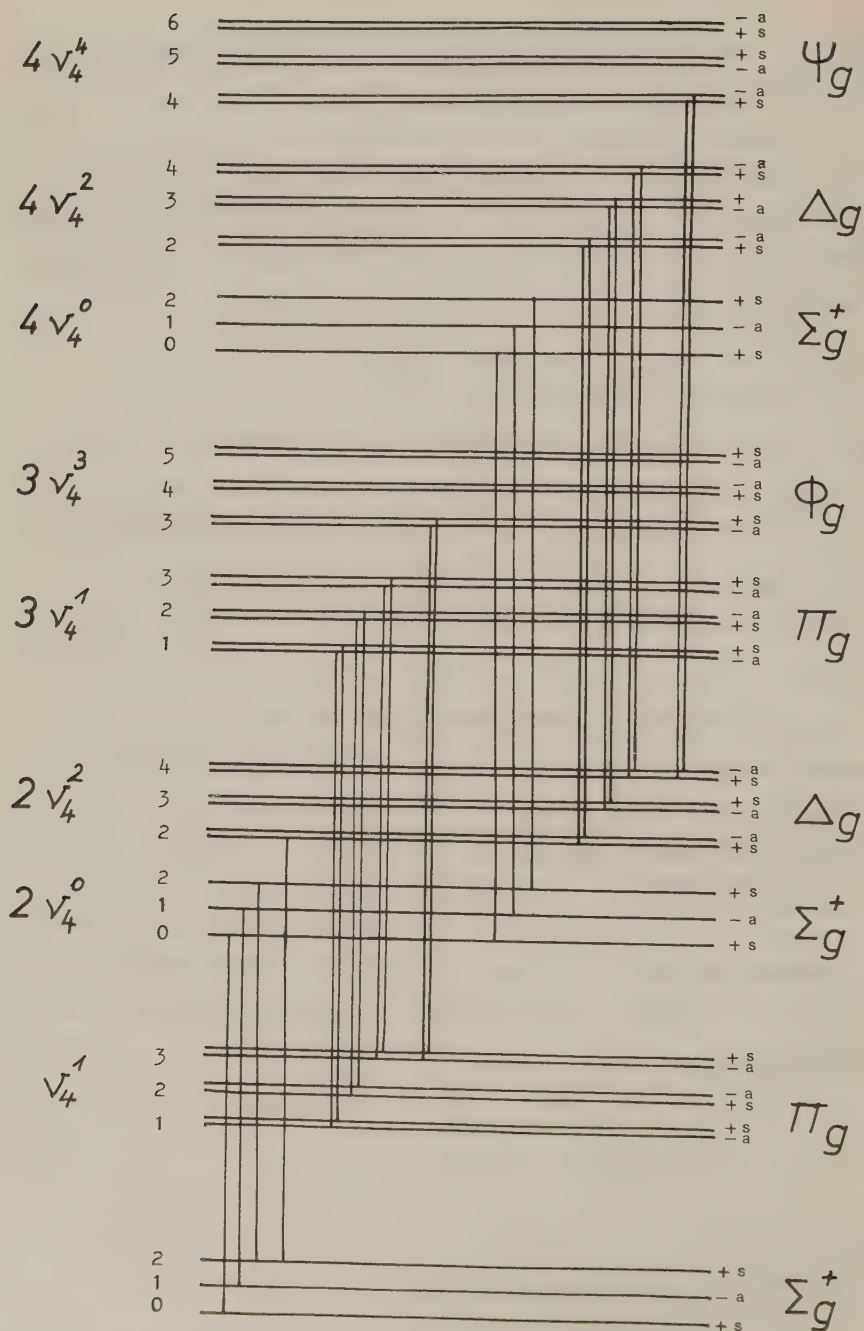


Abb. 14

Energieschema der ν_4 -Schwingungszustände von Acetylen. Es sind die $\Delta v=2$ -Schwingungsübergänge angezeichnet.

Tab. 1 Linienlagen des v_4 -Obertons und der heißen Banden
 Abstand zur $2v_4^0$ Schwingung Wellenzahl

$2v_4^0$	0	1230,4
$2v_4^2$	$4g_{44} - 4B_2$	1228,7
$3v_4^1 - v_4^1$	$4x_{44}$	1242,7
$3v_4^3 - v_4^1$	$4x_{44} + 8g_{44} - 8B_2$	1239,4
$4v_4^0 - 2v_4^0$	$8x_{44}$	1255
$4v_4^2 - 2v_4^0$	$8x_{44} + 4g_{44} - 4B_2$	1253,3
$4v_4^2 - 2v_4^2$	$8x_{44}$	1255
$4v_4^4 - 2v_4^2$	$8x_{44} + 12g_{44} - 12B_2$	1248,24

Bei diesen Rechnungen sind die Glieder zweiter Ordnung in den Entwicklungen der Energieterme, wie z.B. Zentrifugaldehnungskonstanten D nicht miteinbezogen worden, da ihr Beitrag ziemlich klein ist. Ebenso ist die Aufspaltung der $2v_4^2$ Schwingung, die der Formel nach $12\alpha_t + 12(\alpha_t + q_1) + 36q_1$ betragen soll, nicht berücksichtigt, da sie auf jeden Fall kleiner als $0,1 \text{ cm}^{-1}$ ist und deshalb nicht beobachtet werden kann.

Bei einer Simulation dieser Bande müßten jedoch diese "kleinen" Werte in die Rechnung hereingenommen werden, da diese kleinen Verschiebungen die Linienform stark beeinflussen können. In Abb. 15 ist das gemessene Spektrum dieser Bande dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, daß der Übergang in den Σ_g^+ -Zustand bei $1230,4 \text{ cm}^{-1}$ viel intensitätsstärker ist als der Übergang in den Δ_g -Zustand bei $1228,7 \text{ cm}^{-1}$. Damit wird

C_2H_2
 $2\nu_4$ -Bande

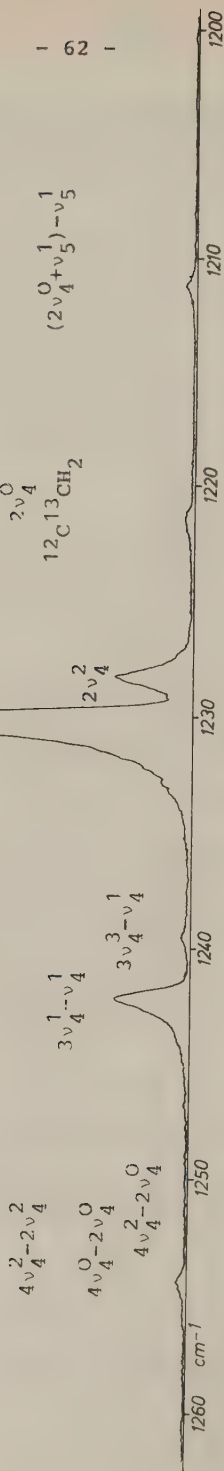


Abb. 15 Oberton der ν_4 -Bande

die bei der Diskussion des reinen Rotationsspektrums angegebene Abschätzung, daß nämlich $\bar{f}_{\Delta}^{(2\nu_4)} \ll \bar{f}_Z^{(2\nu_4)}$, gerechtfertigt. Die zweite Abschätzung, daß $\bar{f}_Z^{(2\nu_4)} \ll \bar{f}_Z^0$, ist ebenfalls gültig. Vergleicht man die Intensität des reinen Rotationsspektrums mit der der $2 \frac{0}{4}$ -Bande, so kann man ganz grob angeben, daß $\bar{f}_Z^{(2\nu_4)} / \bar{f}_Z^0$ etwa den Wert 1:50 besitzt.

Eine genauere Ausgabe dieses Wertes ist nur bei einer Simulation dieser Bande möglich. Und zwar müßten das reine Rotationsspektrum und die $2\nu_4$ Bande bei gleichen Bedingungen registriert werden. Anschließend müßten bei der Simulation die Parameter so gewählt werden, daß beide Spektren das richtige Intensitätsverhältnis besitzen. Auf diese Weise könnten die Werte von $\bar{f}_Z^{(2\nu_4)}$ und $\bar{f}_{\Delta}^{(2\nu_4)}$ im Vergleich zu $\bar{f}_Z^0$ genau bestimmt werden. Bezieht man noch andere Schwingungsbanden, wie z.B. die ν_4 Bande, mit ein, so wäre es möglich, die zugehörigen Linienstärken bzw. die Matrixelemente des Polarisierbarkeitstensors zu berechnen. Die Übergänge in dieser Bande, für die $\Delta l=0$ gilt, z.B. $2\nu_4^0$, $(3\nu_4^1 - \nu_4^1)$ usw., unterscheiden sich in einem weiteren Punkt von den Übergängen mit $\Delta l=\pm 2$. Die $\Delta l=0$ Übergänge sind erwartungsgemäß stärker polarisiert (Depolarisationsgrad etwa 0,03) als die Übergänge mit $\Delta l=\pm 2$ (Depolarisationsgrad etwa 0,16).

In Abb. 16 ist ein mit größerer Empfindlichkeit registriertes Spektrum dieser Bande dargestellt. In diesem Spektrum sind bereits die Rotationsschwingungslinien, also die Übergänge mit $\Delta J=\pm 1, \pm 2$ zu sehen. Die Struktur der gesamten Bande könnte nur mit einer Simulation geklärt werden.

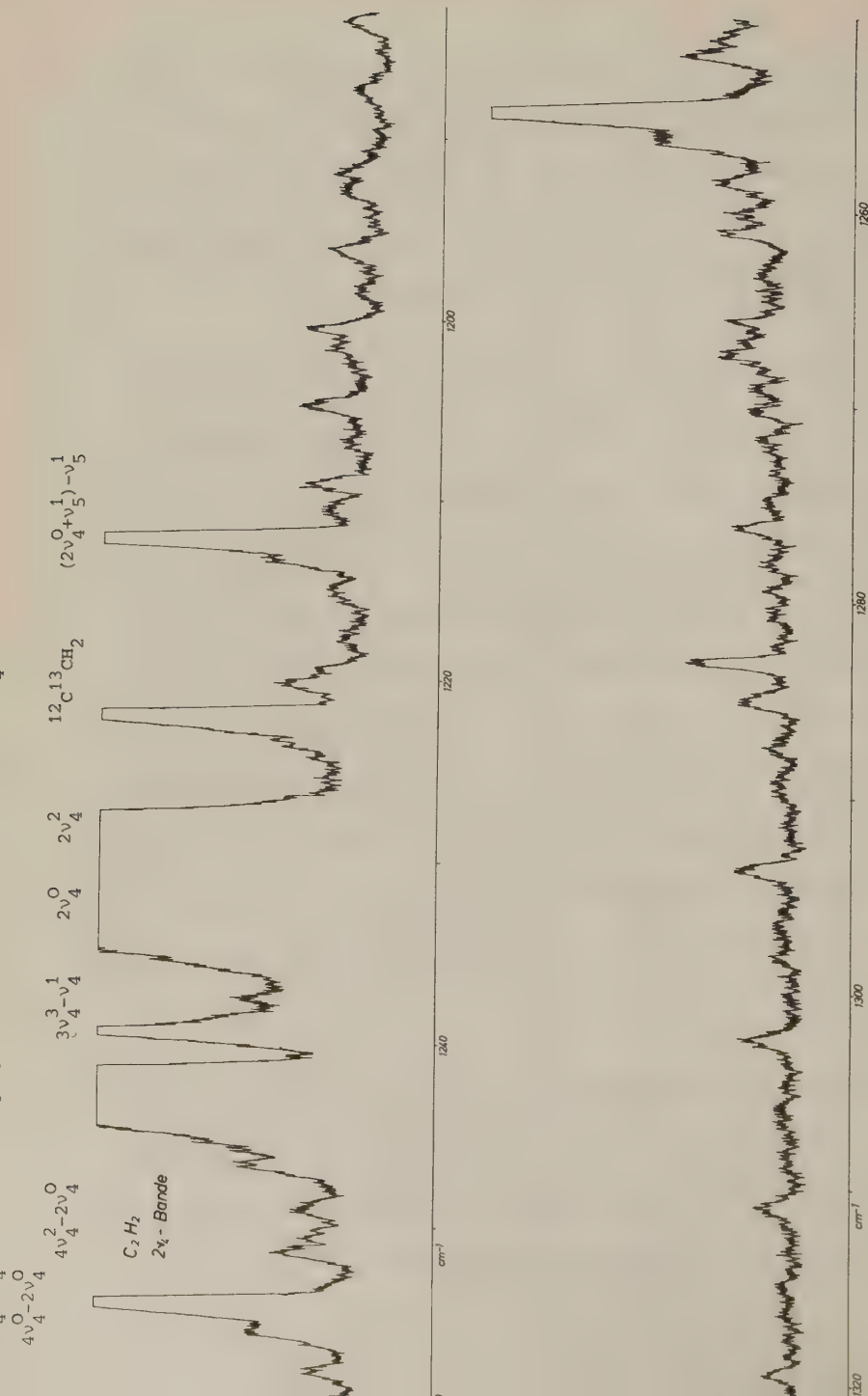


Abb. 16 $2\nu_4$ -Bande, registriert mit größerer Empfindlichkeit

Bei $1210,9 \text{ cm}^{-1}$ und $1221,4 \text{ cm}^{-1}$ sind Linien zu sehen, die den bisher berechneten Übergängen nicht zuzuordnen sind. Vergleicht man die Intensität dieser Linien mit dem Oberton $2\nu_4^0$, so ist zu vermuten, daß die intensitätsschwachen Linien entweder vom Isotop $\text{C}^{13}\text{C}^{12}\text{H}_2$ verursacht werden oder von anderen angeregten Zuständen ausgehen.

So ist leicht zu berechnen, daß die Linie bei $1221,4 \text{ cm}^{-1}$ dem Isotop zuzuordnen ist. Als angeregter Zustand bleibt nur noch der ν_5^1 Zustand übrig, von dem aus zusätzliche Übergänge stattfinden können. Berücksichtigt man weiter die Wellenzahl von $1210,9 \text{ cm}^{-1}$ der noch ungeklärten Linie, so ergibt sich als einzige Möglichkeit der Übergang.



mit der Symmetrie



Dabei wird aus den vorher erwähnten Gründen der Übergang mit $\Delta l=2$ wesentlich intensitätsschwächer sein als der $\Delta l=0$ Übergang, so daß er im Spektrum kaum zu sehen sein wird.

Das $000(21)^1$ Niveau spaltet infolge von Schwingungs-l-Typ Verdopplung in 2 Niveaus auf, die nach /12/ etwa $2\sqrt{2} \tau_{45} \approx 20 \text{ cm}^{-1}$

getrennt sind. Die zugehörigen Übergänge berechnen sich zu $1210,9 \text{ cm}^{-1}$ und 1231 cm^{-1} . Die Linie bei 1231 cm^{-1} fällt aber ungefähr zusammen mit der viel stärkeren $2\nu_4^0$ -Linie und ist deshalb nicht zu sehen, so daß nur die Linie bei $1210,9 \text{ cm}^{-1}$ übrig bleibt.

4.3.4 Weitere Banden von C_2H_2

Beim Acetylen ist aus Analysen von Spektren, in erster Linie von IR-Spektren, ein genauer Satz von spektroskopischen Konstanten berechnet worden, s. /36/. Eine Konstante, x_{22} , die aus dem Oberton $2\nu_2$ nur im Ramanspektrum bestimmt werden kann, ist allerdings noch immer unbekannt.

Deshalb wurde der Bereich um 3900 cm^{-1} registriert, $2\nu_2 = 3948,6 \text{ cm}^{-1}$, um diese Konstante zu gewinnen. In Abb. 17 ist dieses Spektrum dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, daß dieses Spektrum aus Rotationsschwingungslinien besteht, ein starker Q-Zweig, der für die $2\nu_2$ -Bande zu erwarten wäre, ist nicht vorhanden. Diese Bande wird deshalb hauptsächlich von dem Kombinationston $\nu_1 + \nu_4$ ($\nu_1 + \nu_4 = 3986 \text{ cm}^{-1}$) gebildet, die eventuell vorhandenen, intensitätsschwachen Linien der $2\nu_2$ -Bande können mit den Rotationsschwingungslinien zusammenfallen. Zudem wurde dieses Spektrum bei einem Druck von 800 Torr registriert, um genügend Intensität zu erhalten. Es ist also eine starke Druckverbreiterung vorhanden, so daß auch Linien, die nicht exakt zusammenfallen, nicht leicht als getrennte Linien erkannt werden können. Auch in diesem Fall könnte nur eine Simulation des Spektrums unter Umständen eine Klärung

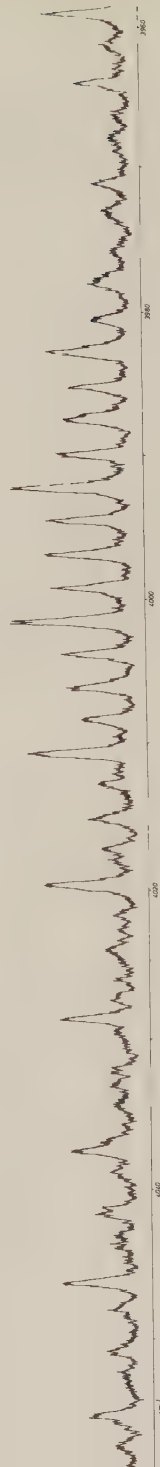


Abb. 17 Bande von Acetylen im Bereich bei 4000 cm^{-1} ($\nu_1 + \nu_4$ -Bande)

bringen. Mindestens könnten, wie schon in Punkt 4.3.3 erwähnt, die jeweiligen Matrixelemente des Polarisierbarkeitstensors ermittelt werden.

Die Bestimmung der x_{22} -Konstante könnte auch durch die genaue Intensitätsanalyse, d.h. durch eine Simulation der ν_2 -Bande ermöglicht werden. Diese Bande ist in Abb. 18 dargestellt. In dieser Bande, die bei Atmosphärendruck registriert wurde, sind allerdings mehrere heiße Banden enthalten, die eine Analyse sehr erschweren. Aber auch hier können leicht die Matrixelemente des Polarisierbarkeitstensors bestimmt werden, so daß eine Simulation, die die gesamten heißen Banden einschließen muß, durchgeführt werden sollte.

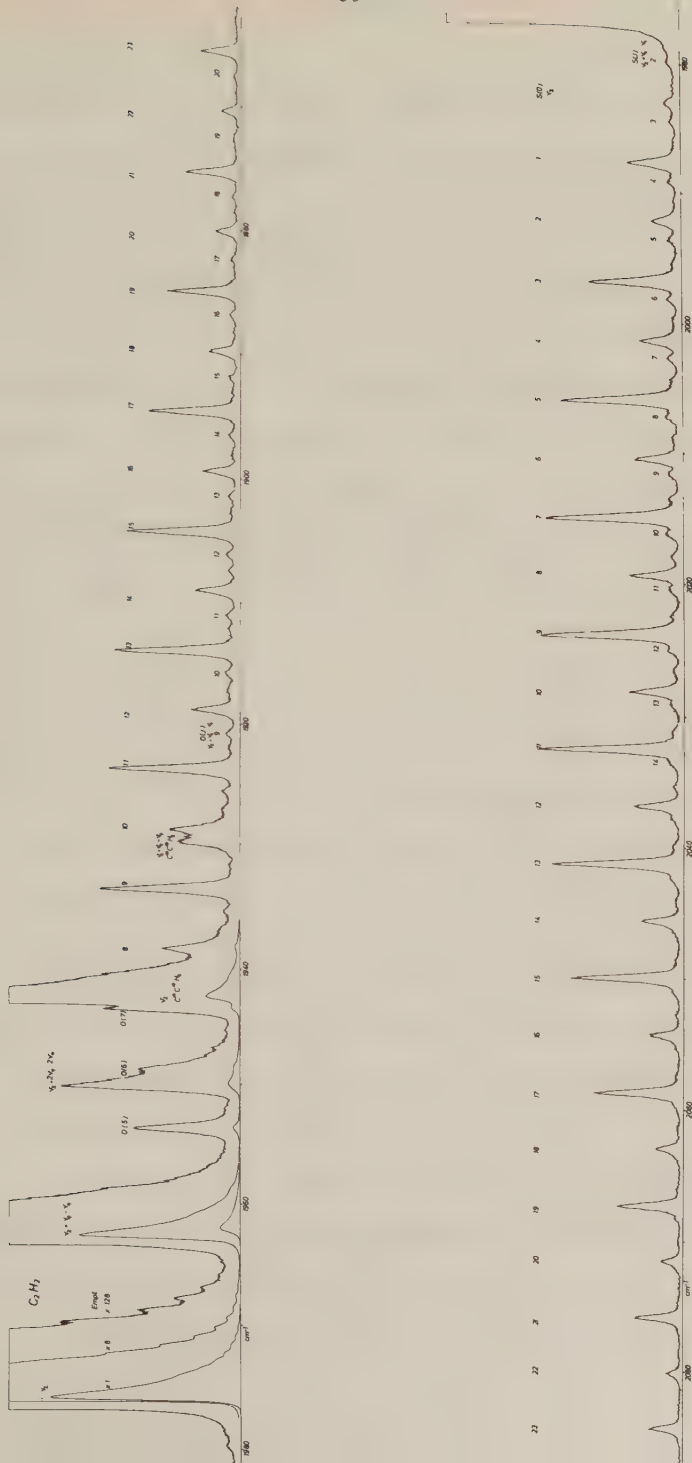


Abb. 18 ν_2 -Bande von Acetylen

5. Das Ramanspektrum von Fluor

5.1 Experimentelle Anordnung

Das Spektrum der reinen Rotationen und der Schwingungsrotationen von gasförmigem Fluor wurde bei einem Druck von 2 atm. registriert.

Die Apparatur unterschied sich etwas von der in 4.1 beschriebenen Anordnung. Als Erregerlichtquelle wurde ein Argon-Ionen-Laser (Spectra-Physics, Mod. 165) mit einer Leistung von 1 Watt auf der Linie 514,5 nm verwendet. Die spektrale Zerlegung des Streulichts erfolgte über einen 1 m-Doppelmonochromator (Jarrell-Ash), der mit Gittern mit 1180 Strichen pro mm und einem in den Wellenzahlen linearen Vortrieb ausgerüstet war. Die einzelnen Photonen wurden mit einem Multiplier EMI 9558 mit S-20 Charakteristik registriert, dessen Signal-Rauschverhältnis durch verschiedene Maßnahmen /20/ verbessert wurde. Die elektrischen Impulse wurden über einen Photonen-zähler in analoger Form mit einem Kompensationsschreiber aufgezeichnet. Gleichzeitig konnten die Impulse in digitaler Form auf einen Vielkanalspeicher gegeben und entsprechend der Registriergeschwindigkeit des Spektrums aufsummiert werden /27/. Diese Art der Registrierung hat unter anderem den Vorteil, daß die Spektren in digitaler Form vorliegen und leichter zur Auswertung durch einen Computer verwendet werden können.

Als Streuküvette diente eine Edelstahlzelle mit CaF_2 -Fenstern, die bis zu einem Druck von 4 atm betrieben werden konnte. Die Streuanordnung entsprach der in Abb. 8 dargestellten.

5.2 Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse

Eine Möglichkeit, spektroskopische Daten des elektronischen Grundzustandes von F_2 zu erhalten, besteht in der Auswertung des Ramanspektrums. So wurden die ersten aus dem Ramanspektrum ermittelten Daten von Andrychuk /28, 29/ veröffentlicht. Die Auswertung dieses photographisch registrierten, Hg-erregten Spektrums lieferte für die Rotationskonstante $B_0 = 0,8828 \text{ cm}^{-1}$ und für die Grundschiwingung $\nu = 891,85 \text{ cm}^{-1}$.

Claasen und Mitarbeiter /30/ beobachteten photoelektrisch das reine Rotations-Ramanspektrum von F_2 bei 4 atm., erregt mit einem He-Ne-Laser. Sie erhielten für die Rotationskonstante den Wert $B_0 = 0,8841 \text{ cm}^{-1}$.

Weitere Molekülkosten, z.B. die Anharmonizitätskonstante ($\omega_e x_e$) waren zum Zeitpunkt dieser Messungen nicht zugänglich. Lange Zeit gelang es auch nicht, aus Messungen von Absorptions- bzw. Emissionsspektren diese Daten zu ermitteln. Denn der Elektronenübergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand liefert bei diesem Molekül ein kontinuierliches Spektrum. Übergänge zwischen höher angeregten Termen und dem Grundzustand liegen im fernen Vakuum-UV und ließen wegen großer experimenteller Schwierigkeiten keine detaillierten Aussagen über Molekülkosten des Grundzustandes zu.

Schließlich gelang es Di Lonardo und Douglas /33/ etwa gleichzeitig zu diesen Messungen, aus UV-Absorptionsspektren die Molekülkosten zu bestimmen.

Abb. 19 zeigt das reine Rotations-Ramanspektrum von F_2 . In diesem Spektrum treten nur S- und O-Zweig-Linien auf, d.h. Übergänge mit $\Delta J=2$, deren Intensität aufgrund des Kernspins im Verhältnis 1:3 alterniert. Aus dem Rotations-Ramanspektrum wurde die Rotationskonstante nach der Beziehung

$$(49) \quad \frac{\Delta v_i}{J + \frac{3}{2}} = (4B_0 - 6D_0) - 8D_0 \left(J + \frac{3}{2}\right)^2$$

bestimmt.

Diese Gleichung stellt eine Gerade als Funktion von $(J+3/2)^2$ dar, die nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen wird. Die Δv_i -Werte ergeben sich als die Mittelwerte von 3 vollständigen, zu verschiedenen Zeitpunkten registrierten Rotationsspektren. Die so erhaltenen Rotationskonstanten B_0 und D_0 sind in Tabelle 2 den Werten von Edwards et al. /32/ und Di Lonardo et al. /33/ gegenübergestellt.

Zusätzlich zum reinen Rotationsspektrum wird das Rotations-schwingungsspektrum mit den Schwingungsübergängen $v=0 \rightarrow v=1$ $v=0 \rightarrow v=2$ und der heißen Bande $v=1 \rightarrow v=2$ beobachtet.

Ein Ausschnitt mit $v=0 \rightarrow v=1$ und $v=1 \rightarrow v=2$ ist in Abb. 20 dargestellt. Deutlich sind neben dem intensiven O-Zweig des Grundtons bei $893,5 \text{ cm}^{-1}$ der S- und Q-Zweig und als "Unregelmäßigkeit" die heiße Bande bei 870 cm^{-1} erkennbar.

Die Analyse der Rotationsstruktur erfolgte graphisch. Trägt man $\frac{1}{2} [\Delta v(S) + \Delta v(O)]$ gegen $J(J+1)$ auf, wobei angenommen wird, daß die Zentrifugaldehnungskonstanten D_0 und D_1 im Zu-

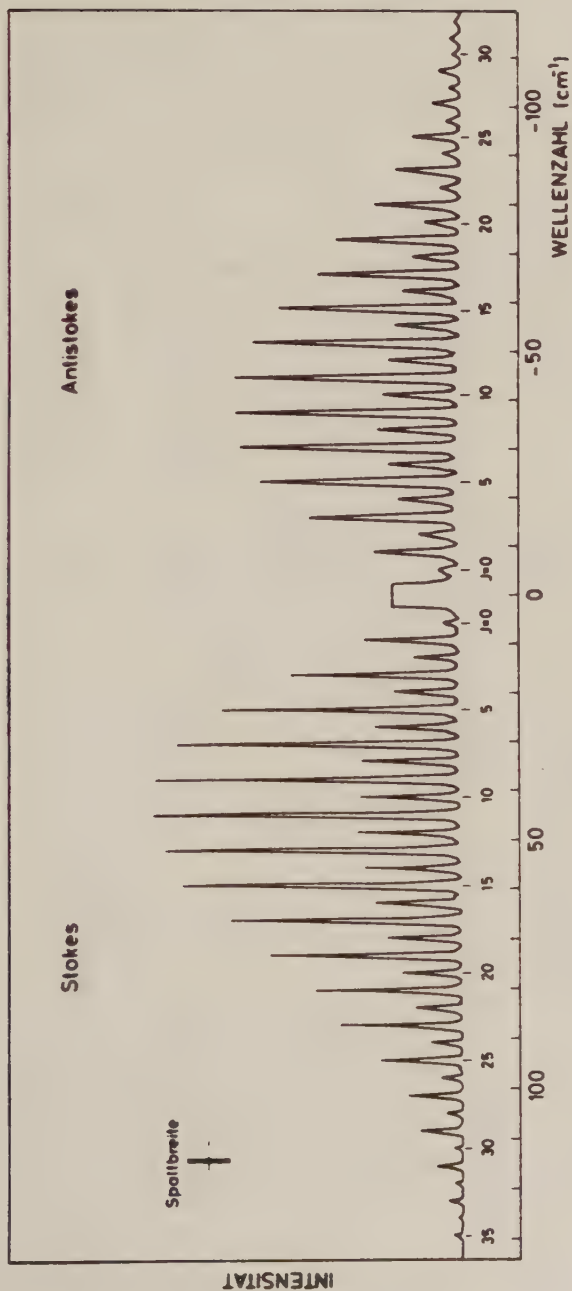


Abb. 19 Rotations-Ramanspektrum von Fluor

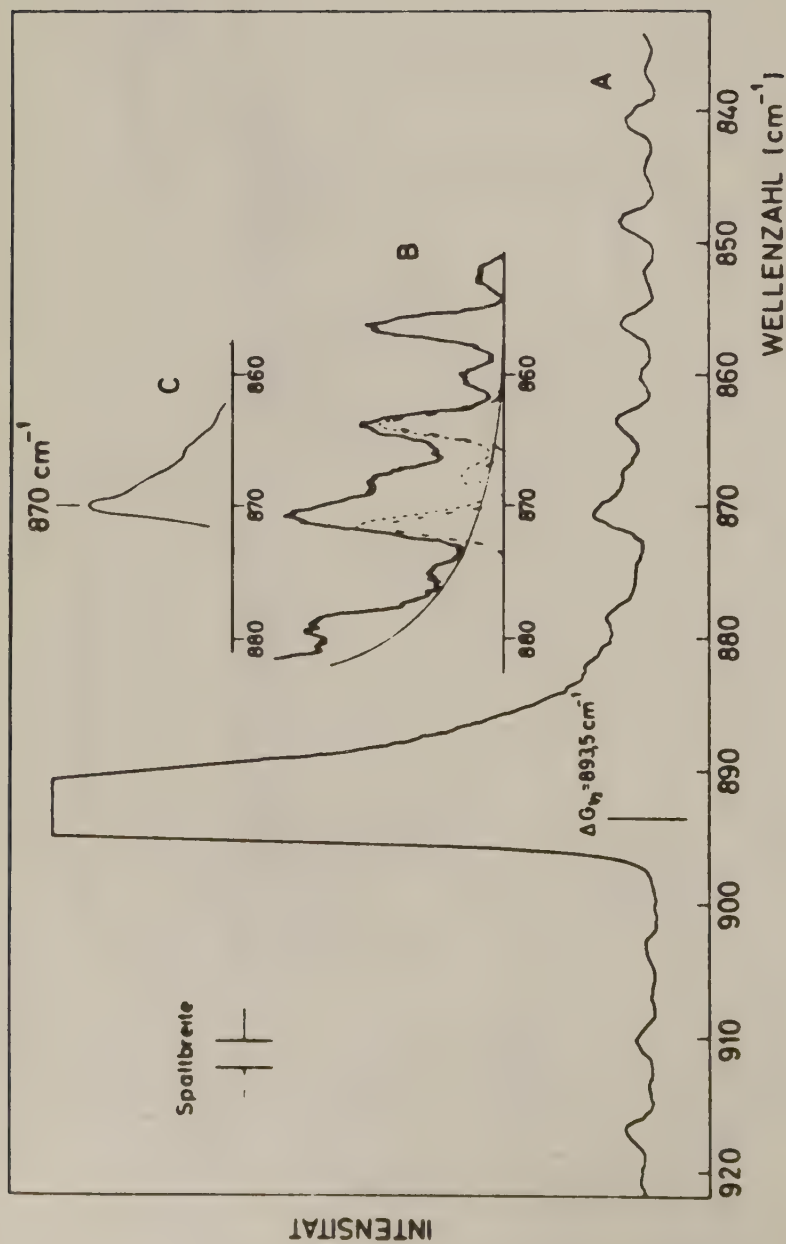


Abb. 20 Schwingungs-Rotations-Spektrum von Fluor

stand $v=0$ und $v=1$ in etwa gleich sind, so ergibt sich eine Gerade mit der Steigung ($B_1 - B_0 - 24 D_0$). Daraus erhält man folgenden Wert für B_1 :

$$B_1 = (0,872 \pm 0,002) \text{ cm}^{-1}.$$

Aus der Lage der "Hot band", also des Schwingungsübergangs $v=1 \rightarrow 2$ kann man die Anharmonizitätskonstante $\omega_e x_e$ berechnen. Die "Hot band" ist um $2 \omega_e x_e$ gegenüber dem Grundton verschoben. Man erhält einen Wert von $\omega_e x_e = (11,8 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$, der innerhalb der Fehlergrenzen gut mit dem theoretischen, nach der Pekeris-Formel berechneten Wert /31/ übereinstimmt.

Tabelle 2 Einige Molekülkonstanten von F_2

	diese Arbeit	/32/	/33/
B_0	$0,8847 \pm 0,001$	$0,8845 \pm 0,0002$	$0,8833 \pm 0,001 \text{ cm}^{-1}$
B_e	$0,892 \pm 0,002$		$0,890 \pm 0,002 \text{ cm}^{-1}$
$\Delta G_{1/2}$	$893,5 \pm 1,5$	$892,02 \pm 0,03$	$893,95 \pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$
ω_e	$917,1 \pm 3,5$		$917,85 \pm 0,20 \text{ cm}^{-1}$
$\omega_e x_e$	$11,8 \pm 1$		$11,95 \pm 0,20 \text{ cm}^{-1}$
α_e	$0,013 \pm 0,003$		$0,0131 \pm 0,0005$
D_0	$(0,49 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(0,531 \pm 0,032) \cdot 10^{-5}$	

Die Analyse des reinen Rotationsspektrums von F_2 ergibt für die Rotationskonstanten B_0 und D_0 Werte, die in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von /32/ und /33/ sind. Le-

diglich die Auswertung der Rotationsschwingungsspektren bezüglich $\Delta G_{1/2}$ führt zu einer Diskrepanz mit Edwards et al. /32/, die nicht völlig geklärt ist. Dieser Wert liegt jedoch in Übereinstimmung mit dem aus dem UV-Spektrum erhaltenen Wert /33/.

Für die Bestimmung der Anharmonizitätskonstanten $\omega_e x_e$, für die hier erstmals ein Raman-spektroskopisch ermittelter Wert angegeben wird, ist dies jedoch ohne Belang, da sie durch Differenzmessung zwischen Grundton und heißer Bande ermittelt wird.

Außerdem wurden mit der Bestimmung der Rotationskonstanten B_1 des angeregten Schwingungszustandes die Moleküldaten des Grundzustandes von F_2 vervollständigt.

6. Das reine Rotations-Ramanspektrum von Brom

Die reinen Rotations-Ramanspektren der leichteren Halogene sind von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht worden. So wird im vorhergehenden Kapitel über die Spektren von Fluor berichtet, das als das leichteste der Halogene eine große Rotationskonstante besitzt. Das schwerere Chlormolekül mit den Isotopen $^{35}\text{Cl}_2$, $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ und $^{37}\text{Cl}_2$ liefert ein reines Rotationsspektrum, das mit einer Apparatur, wie sie in 5.1 beschrieben ist, nicht mehr vollständig aufgelöst werden kann. In den Arbeiten /34/ und /35/ wird über die Spektren von Chlor berichtet.

Aufgrund des kleinen Wertes der Rotationskonstante B_0 konnte bis jetzt das reine Rotations-Ramanspektrum der schwereren Halogene nicht aufgelöst werden. Im Rahmen einer ausführlichen Untersuchung des Resonanz-Ramaneffekts /36/ an natürlichem Brom ($^{79}\text{Br}_2$, $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ und $^{81}\text{Br}_2$) sowie an den isoto-pen-reinen Molekülen $^{79}\text{Br}_2$ und $^{81}\text{Br}_2$ wurden die reinen Rotations-Ramanspektren der beiden isoto-pen-reinen Moleküle registriert. Die Ergebnisse zeigen, daß man die reinen Rotations-Ramanspektren auch von ziemlich schweren, linearen Molekülen direkt mit photoelektrischer Registriermethode erhalten kann.

Die bei diesen Messungen eingesetzte Apparatur ist in 4.1 beschrieben. Das Ramanspektrum wurde mit der Linie 488 nm des Argon-Ionen-Lasers erregt.

Da das Molekül bei dieser Wellenlänge stark absorbiert, wurde auf die Rückreflexion des Laserstrahls sowie des Streulichts verzichtet.

Der Strahl wurde so dicht wie möglich am Fenster der Küvette fokussiert, um Absorptionsverluste des Ramanstreulichts, das unter 90° zum einfallenden Strahl gesammelt wurde, möglichst gering zu halten. Der Dampfdruck in den einzelnen Küvetten lag zwischen 90 und 130 Torr bei Zimmertemperatur ($20-25^\circ$), bei der die Spektren registriert wurden. Die Verschiebung der Ramanlinien wurde durch Kalibrierung mit den Linien einer Eisen-Hohlkathoden-Lampe genau vermessen. Zur Ermittlung der Rotationskonstante B wurden etwa 35 Ramanlinien auf jeder Seite der Erregerlinie, der Stokesschen und anti-Stokesschen Seite, vermessen.

In Abb. 21 ist das photoelektrisch registrierte Ramanspektrum der reinen Rotationen von $^{81}\text{Br}_2$ in einem Bereich von etwa $\pm 60 \text{ cm}^{-1}$ um die Erregerlinie dargestellt.

Dem Spektrum von Brom ist ein intensitätsschwaches Ramanspektrum der reinen Rotationen von CO_2 , das sich als Verunreinigung in der Küvette befand, überlagert.

Zur Berechnung der Rotationskonstante von Brom wurden nur Linien herangezogen, denen keine Linie des Kohlendioxid-Spektrums überlagert war.

Weil der Kernspin der Atome ^{79}Br und ^{81}Br den Wert $s=3/2$ besitzt, sollten aufeinanderfolgende Rotations-Ramanlinien in

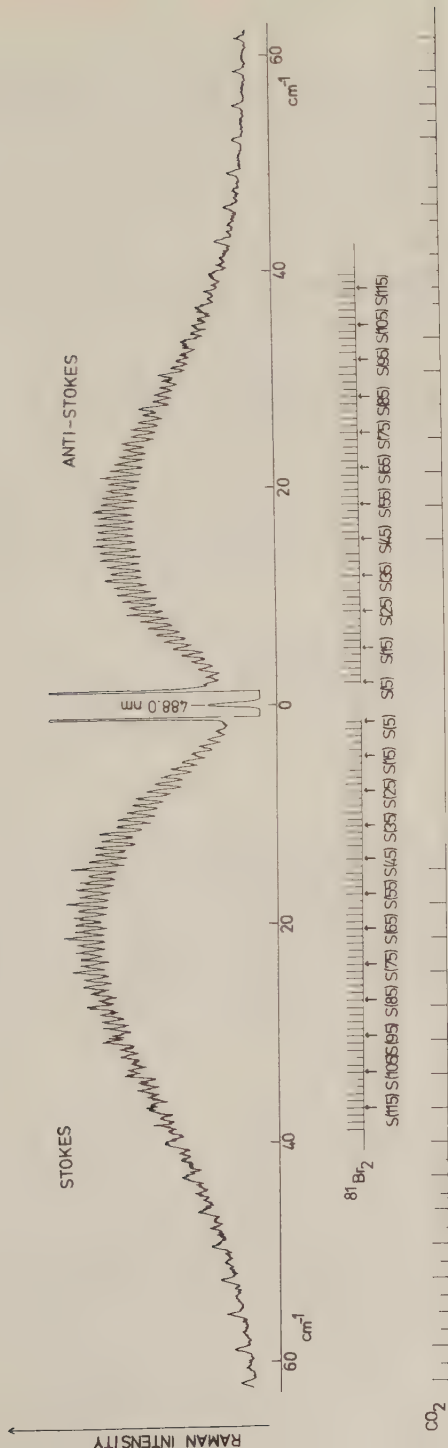


Abb. 21 $^{81}\text{Br}_2$ Das reine Rotationspektrum von $^{81}\text{Br}_2$

einem Intensitätsverhältnis von $g(J=\text{gerade}):g(J=\text{ungerade}) = 6:10$ alternieren. In Abb. 21 ist jedoch kein Intensitätswechsel zu erkennen, da nur die stärkeren Rotationslinien mit ungeradem J mit der gegenwärtigen Apparatur aufgelöst werden können.

Die auf diese Weise erhaltenen Werte für die Rotationskonstante B_e sind in Tabelle 3 zusammengestellt und mit Werten aus hochaufgelösten Absorptionsspektren verglichen. Es war nicht möglich, aus dem Ramanspektrum der reinen Rotationen einen Wert für die Zentrifugaldehnungskonstante zu erhalten, dafür reicht die Genauigkeit der Ramanmessungen nicht ganz aus. Dieser Wert kann aber auch aus der sogenannten Kratzerschen Beziehung

$$D_e = 4B_e^3/\omega_e^2$$

abgeleitet werden, wobei B_e und ω_e aus Resonanz-Raman-Messungen stammen.

Tabelle 3 Spektroskopische Konstanten von Brom-Molekülen

Molekül	Rotationskonstante $B_e \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		Zentrifugaldehnungskonst. $D_e \text{ (10}^{-8} \text{ cm}^{-1}\text{)}$	
	Raman	Absorption /37/	Raman	Absorption /37/
$^{79}\text{Br}_2$	$0,0819 \pm 0,0005$	0,082121	2,077	2,095
$^{81}\text{Br}_2$	$0,0801 \pm 0,0005$	0,080096	1,992	1,992

Beide Werte B_e und D_e sind in guter Übereinstimmung zu den Werten der genaueren Absorptionsmessungen. Mit photographischer

Registrierung könnte aber sicher der gleiche Genauigkeitsgrad wie bei Absorptionsmessungen erzielt werden.

Aus der Intensitätsverteilung des Rotations-Ramanspektrums kann die spektroskopische Temperatur bestimmt werden, wenn man für den Wert $J=J_{\text{max}}$, bei dem die Ramanintensität maximal ist, in folgende Formel einsetzt:

$$T = B \cdot \frac{hc}{K} \cdot \frac{(2J+1)(J+1)(J+2)(2J+3)}{(2J+3)(2J+3)-2(J+1)(J+2)} \quad .$$

Die Formel erhält man, wenn die Ableitung der Intensität nach J gleich Null setzt, also $\frac{dI}{dJ} = 0$, wobei I die Intensität für eine reine Rotations-Ramanlinie ($\Delta J=+2$) beschreibt (vgl. /4/).

Das Intensitätsmaximum im Spektrum der Abb. 20 liegt bei einem J -Wert von etwa 65 auf der Stokesschen Seite. Daraus ergibt sich eine spektroskopische Temperatur

$$T \approx 1000 \pm 150 \text{ K}$$

Die Messung einer so großen Temperatur im Laserfokus eines stark absorbierenden Gases stimmt mit Messungen gut überein, bei denen die Temperatur aus dem Stokes/anti-Stokes-Intensitätsverhältnis der Grundschwingungen vom Brom bestimmt wurde.

7. Messung von Raman-Streuquerschnitten an Gasen im Nicht-Resonanzfall

7.1 Experimenteller Aufbau

Zur Messung der Streuquerschnitte wurde im wesentlichen die gleiche Apparatur wie bei der Untersuchung der Ramanspektren von Acetylen verwendet.

Vor dem Eintrittsspalt des Doppelmonochromators war zusätzlich ein Analysator fest montiert, dessen Polarisationsrichtung senkrecht zum Spalt eingestellt war. Wenn man die Polarisation des Laserstrahls mit dem Rotator um 90° drehte, konnte so der parallel und senkrecht zur Polarisationsrichtung des Laserstrahls polarisierte Anteil des Streulichts getrennt ohne Einfluß der Apparatepolarisation gemessen und damit der Depolarisationsgrad bestimmt werden.

Da zu Beginn dieser Arbeit nur wenige Streuquerschnitte im UV-Bereich veröffentlicht worden waren, sollten Messungen bei 351,1 nm durchgeführt werden, der kurzwelligsten verfügbaren Linie des Argon-Ionen-Lasers, um einen möglichen Resonanz-Ramaneffekt bei manchen Substanzen nachweisen zu können.

Deshalb mußte die bei den vorher erwähnten Messungen verwendete Glasoptik durch eine Quarzoptik ersetzt werden, denn die Transmission von Glas nimmt ab 380 nm stark ab. Das lichtstarke Glasobjektiv, das bei Messungen im sichtbaren Spektralbereich eingesetzt wurde, mußte gegen eine relativ licht-

schwache Quarzlinse ausgewechselt werden, dadurch war die Leistungsfähigkeit der Quarzoptik fast um eine Größenordnung geringer als die der Glasoptik.

Da der Argon-Ionen-Laser auch die sichtbaren Laserlinien liefert, wurden Messungen mit folgenden Erregerlinien durchgeführt, um Vergleichsmöglichkeiten mit den Ergebnissen anderer Gruppen zu haben.

Wellenlänge [nm]	Leistung [Watt]
514,5	8
488	8
457,9	1,5
363,8	1,0
351,1	

7.2 Raman-Streuquerschnitte

Der absolute Raman-Streuquerschnitt $\frac{d\sigma_j}{d\Omega}$ einer bestimmten Schwingung j eines Moleküls ist nach Gleichung (24):

$$\frac{d\sigma_j}{d\Omega} = \frac{(2\pi)^4}{45} \cdot \frac{b_j^2 (v_0 - v_j)^4}{(1 - e^{-h\nu_j c/kT})} g_j \cdot (45a_j'^2 + 7\gamma_j'^2)$$

mit Ω

Raumwinkel,

$$b_j^2 = \frac{h}{8\pi^2 c \nu_j}$$

Quadrat der Nullpunktsamplitude,

k

Boltzmann-Konstante,

T

absolute Temperatur,

g_j

Entartungsgrad der j -ten Schwingung,

$\bar{\alpha}'_j$

Mittelwert des nach der Normalkoordinate q_j abgeleiteten Polarisierbarkeitstensors

γ'^2_j

Anisotropie des nach q_j abgeleiteten Polarisierbarkeitstensors

Wenn kein Resonanz-Ramaneffekt vorliegt, d.h. wenn die Erregerwellenlänge nicht in der Nähe einer Absorptionsbande des Moleküls liegt, sind $\bar{\alpha}'^2_j$ und γ'^2_j konstant und der Streuquerschnitt hängt nur über den Faktor $(\nu_0 - \nu_j)^4$ von der Frequenz der Erregerlinie ab. Umgekehrt weist jede Abweichung der Wellenzahlabhängigkeit vom $(\nu_0 - \nu_j)^4$ -Gesetz darauf hin, daß $\bar{\alpha}'^2_j$ und γ'^2_j nicht mehr konstant sind, also die Voraussetzungen der Polarisierbarkeitstheorie von Placzek /3/ nicht mehr gültig sind und ein Resonanz-Ramaneffekt vorliegt.

7.3 Depolarisationsgrad

Der Streuquerschnitt ist nach der obigen Formel proportional zu $(45 \bar{\alpha}'^2_j + 7 \gamma'^2_j)$.

Nach Abb. 2 entspricht diese Größe der Summe der parallel und senkrecht zum einfallenden Strahl polarisierten Anteile der Streustrahlung.

Weil aber vor dem Spalt ein Analysator angebracht ist, der je nach der Polarisationsrichtung des Laserstrahls entweder den parallelen Anteil $J_{||}$ oder nur den senkrechten Anteil $J_{\perp}$ durchläßt, kann nach Gleichung (25) entweder nur

$$J_{||} \sim 45 \bar{\alpha}'^2_j + 4 \gamma'^2_j$$

oder nur

$J_{\perp} \sim 3 \epsilon_i'^2$ bestimmt werden.

Ist der Depolarisationsgrad einer Schwingung ϵ_i bekannt, der das Verhältnis von $J_{\perp}/J_{\parallel}$ angibt, dann kann der Anteil $J_{\perp}$ damit ausgedrückt werden:

$$J_{\perp} = \epsilon_i \cdot J_{\parallel} .$$

Mißt man jetzt die Größe $J_{\parallel}$, so kann der Streuquerschnitt, der sich aus der Summe von $J_{\parallel}$ und $J_{\perp}$ zusammensetzt, berechnet werden:

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega} = J_{\parallel} (1 + \epsilon_i) .$$

Es werden im Experiment nur die Größen $J_{\parallel}$ und der Depolarisationsgrad ϵ_i bestimmt und anschließend der Streuquerschnitt berechnet.

Der Grund für diese umständlich erscheinende Methode ist folgender:

Die aus spektraler Zerlegung des Streulichts verwendeten Gitter besitzen eine verschieden große Reflektivität für senkrecht oder parallel zu den Gitterrillen polarisiertes Licht. Eine gleichzeitige Messung der Summe von $J_{\parallel}$ und $J_{\perp}$ ist deshalb nicht möglich. Aus diesem Grund wurde die Polarisationsrichtung des in den Spektrographen eintretenden Lichts über den Analysator immer gleich gelassen und ausschließlich die Polarisationsrichtung des Laserstrahls durch den Rotator gedreht.

Da die Bestimmung der absoluten Streuquerschnitte schwierig ist, begnügt man sich oft mit der Messung des relativen Streuquerschnitts im Verhältnis zum Streuquerschnitt einer Vergleichslinie, z.B. des Q-Zweigs der Schwingungsrotationsbande von Stickstoff bei 2331 cm^{-1} . Um die Abhängigkeit des Ergebnisses von der Erregerwellenlänge zu kompensieren, wird durch Division des Streuquerschnitts durch den $(\nu_0 - \nu_j)^4$ -Term der relative normierte Raman-Streuquerschnitt

$$\frac{d\sigma_j}{d\Omega} (\nu_0 - \nu_j)^{-4} / \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{N_2} \cdot (\nu_0 - 2331 \text{ cm}^{-1})^{-4}$$

eingeführt.

Hier wird angenommen, daß der Faktor $e^{-h\nu_j/kT}$ gegenüber 1 vernachlässigt werden kann. Das ist mit guter Genauigkeit gültig für Linien, die 500 cm^{-1} und mehr von der Erregerlinie entfernt liegen und für Temperaturen, die nicht wesentlich größer als die Zimmertemperatur sind. Das ist in den meisten Fällen erfüllt, denn nur bei Absorption des Laserlichts tritt eine erhebliche Temperatursteigerung auf und in diesem Fall liegt sowieso eine Resonanzfluoreszenz oder ein Resonanz-Ramaneffekt vor.

Mit der Einführung des relativen normierten Raman-Streuquerschnitts wird der Vergleich der Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen erleichtert.

7.4 Meßverfahren

Das Meßverfahren soll anhand einiger Beispiele erläutert werden. In Abb. 22 ist das Ramanspektrum von SO_2 dargestellt. Bei dieser Empfindlichkeit ist neben der starken Linie ν_1 bei 1151 cm^{-1} nur noch der Q-Zweig der Deformationsschwingung ν_2 bei 518 cm^{-1} zu erkennen. Bei 16-facher Empfindlichkeit in der nächsten Abb. 23 sind auch die Rotationsflügel der beiden Banden erkennbar und außerdem noch die breite Bande der anti-symmetrischen Valenzschwingung ν_3 bei 1362 cm^{-1} , die keinen ausgeprägten Q-Zweig besitzt. Der Streuquerschnitt wurde nur für den Q-Zweig der ν_1 -Bande gemessen. Ebenso wurde bei den anderen Gasen nur der Streuquerschnitt für die jeweils stärkste Linie, die im allgemeinen der ν_1 -Schwingung zuzuordnen ist, bestimmt. Dazu wurde die Probenküvette mit einer Mischung von je 500 Torr N_2 und in unserem Beispiel 500 Torr SO_2 gefüllt. Der Laserstrahl wurde mit einer Linse von 30 mm Brennweite in die Küvette fokussiert und der Brennpunkt mit zwei Quarzlinsen auf den Eingangsspalt des Doppelmonochromators vergrößert abgebildet. Im Gegensatz zu der in 4.1 beschriebenen Apparatur wurde nur ein einfacher Durchgang des Laserstrahls verwendet und es wurde auf den Hohlspiegel verzichtet, der das nach rückwärts gestreute Licht reflektiert und über das Objektiv, bzw. die beiden Quarzlinsen, auf den Eingangsspalt abbildet. Dadurch können mögliche Fehler, die durch die Veränderung der Polarisationsrichtung sowohl des Laserstrahls als auch des gestreuten Lichts bei einer Reflexion unter Umständen auftreten, vermieden werden. Die Laserleistung wurde mit einer Photozelle nach Durchgang des Laser-

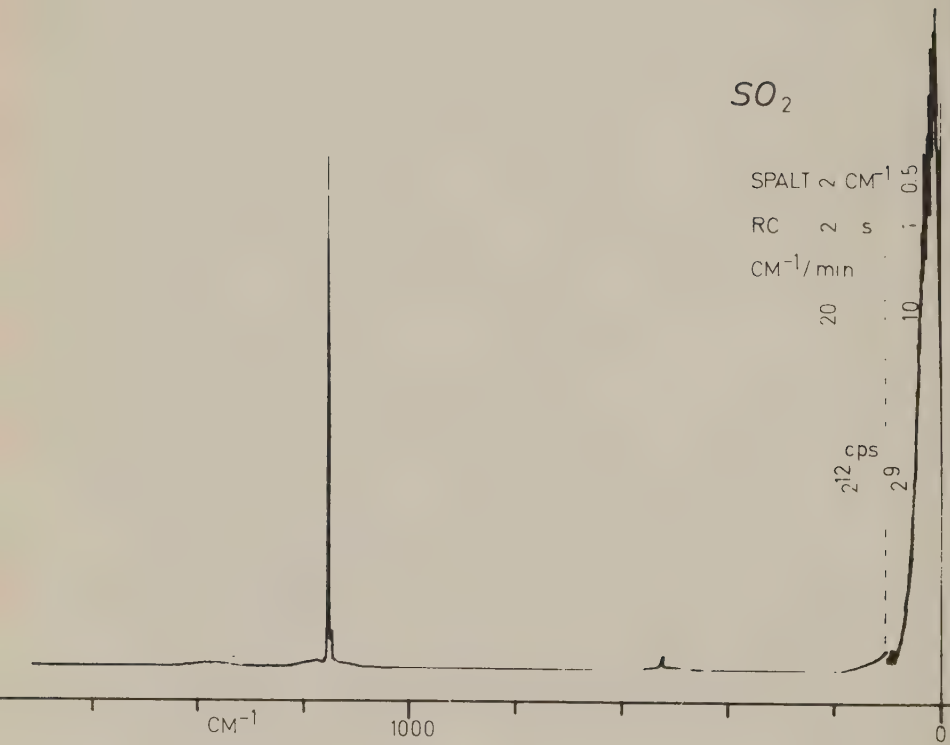


Abb. 22 Übersichtsspektrum von SO_2

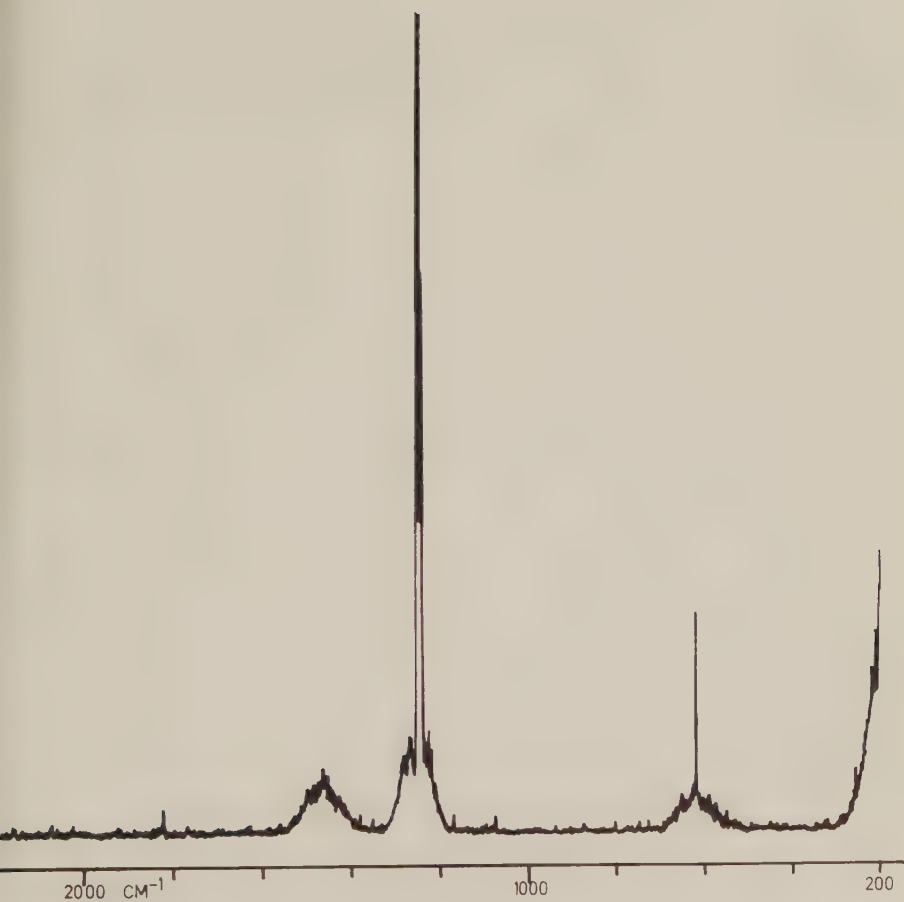


Abb. 23 Übersichtsspektrum von SO₂ (registriert mit
16-facher Empfindlichkeit)

strahls durch die Küvette gemessen und ihre Stabilität kontrolliert. Mit den Erregerlinien 514,5, 488 und 457,9 nm wurden die Q-Zweige der jeweiligen Linien eines Gases und der Q-Zweig von N_2 mehrfach registriert. Abb. 24 zeigt die Registrierkurven für SO_2 und N_2 bei der Erregerlinie 488 nm. Die Fläche der beiden Q-Zweige zwischen der Registrierkurve und der Nulllinie wurde planimetriert.

Außer der Registrierempfindlichkeit ist zur Bestimmung des relativen Streuquerschnitts noch die relative spektrale Empfindlichkeit der Meßapparatur zu berücksichtigen, die durch die spektrale Reflektivität der Spiegel und Gitter sowie durch die spektrale Empfindlichkeit des Photomultipliers verursacht wird. Dieses Spektralverhalten der Apparatur wurde durch Kalibrierung mit einer geeichten Wolframbandlampe gemessen. Diese Lampe emittiert in einem weiten Spektralbereich die Strahlung eines grauen Körpers, wobei ihre zugehörige schwarze Temperatur durch Eichwerte bestimmt ist. Im UV-Bereich ist die Emission dieser Lampe allerdings so klein, daß hier die Kurve der gemessenen spektralen Empfindlichkeit stark verrauscht ist und somit größere Meßfehler als etwa im sichtbaren Spektralbereich auftreten. Aus den gemessenen Werten der spektralen Empfindlichkeit und den über die schwarze Temperatur berechneten Werten der Planckschen Verteilungskurve wurde die spektrale Empfindlichkeit der Meßapparatur bestimmt.

Nach Auswechseln des Laserspiegels wurde die Messung der Streuquerschnitte im UV mit den Erregerlinien 351,1 und

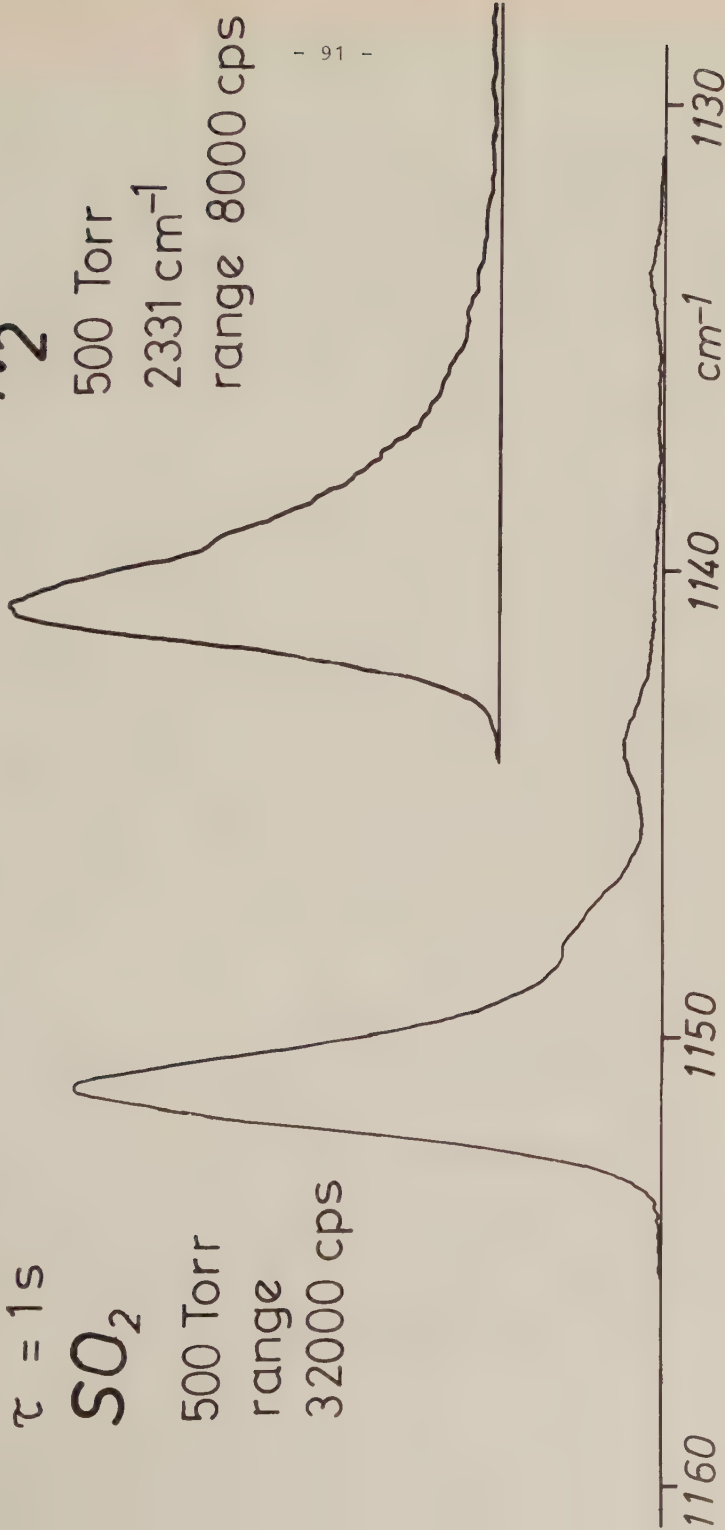
exc. 488 nm
slits 1,5 cm⁻¹
 $\tau = 1$ s

SO₂

500 Torr
range 32000 cps

N₂

500 Torr
2331 cm⁻¹
range 8000 cps



363,8 nm durchgeführt. Im Falle von SO_2 trat hierbei eine photochemische Zersetzung auf, die die Messung stark behinderte, so daß die Streuquerschnitte für SO_2 im UV noch mit einem großen Fehler behaftet sind. Zur Kontrolle der guten Durchmischung der Gase wurden alle Messungen auch am reinen Gas bei einem dem vorher verwendeten Partialdruck entsprechenden Druck wiederholt.

Abb. 25 zeigt das Übersichtsspektrum von H_2S mit geringer Empfindlichkeit registriert, außer dem Q-Zweig der ν_1 -Bande bei 2611 cm^{-1} sind nur schwache Rotationsflügel zu sehen. Bei 16-facher Empfindlichkeit (Abb. 26) wird die Struktur dieser Rotationsflügel, die außer den S-, R-, P- und O-Zweigen der ν_1 -Bande auch die gesamte Struktur der antisymmetrischen ν_3 -Bande bei 2627 cm^{-1} enthalten, besser erkennbar, außerdem erscheint die ν_2 -Bande mit Bandenursprung bei 1183 cm^{-1} . Die Struktur des Q-Zweiges der ν_1 -Bande von H_2S ist zusammen mit dem unter gleichen Bedingungen registrierten Q-Zweig von N_2 in Abb. 27 dargestellt.

Das Übersichtsspektrum von NH_3 (Abb. 28) zeigt bei 3334 cm^{-1} den intensiven Q-Zweig der totalsymmetrischen ν_1 -Bande, außerdem den durch Fermi-Resonanz verstärkten Oberton $2\nu_4$, in der Nähe der Erregerlinie das reine Rotationsspektrum und bei etwa 900 cm^{-1} die beiden Q-Zweige der ν_2 -Bande mit einer Inversionsaufspaltung von 34 cm^{-1} . Die obere mit 8-facher Empfindlichkeit registrierte Kurve zeigt außerdem die entarteten Banden ν_3 und ν_4 mit ihrer ausgedehnten Rotationstruktur.

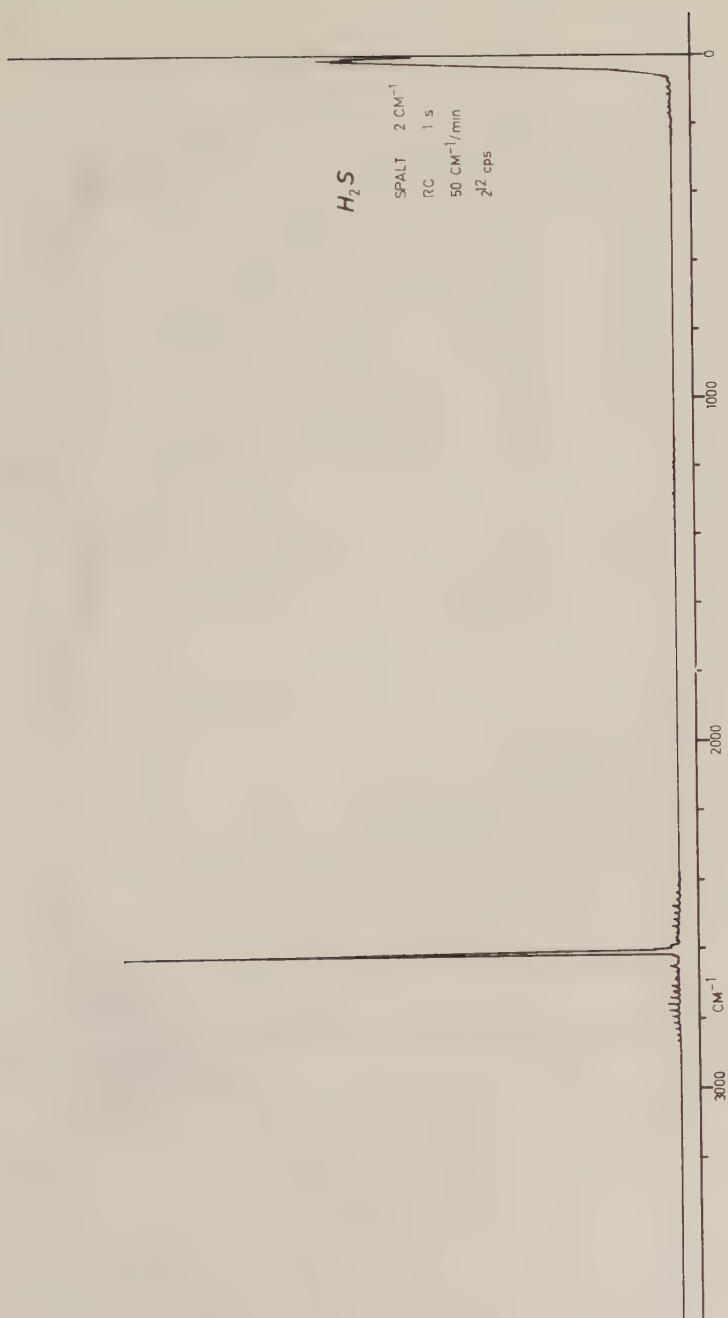


Abb. 25 Übersichtsspektrum von H_2S

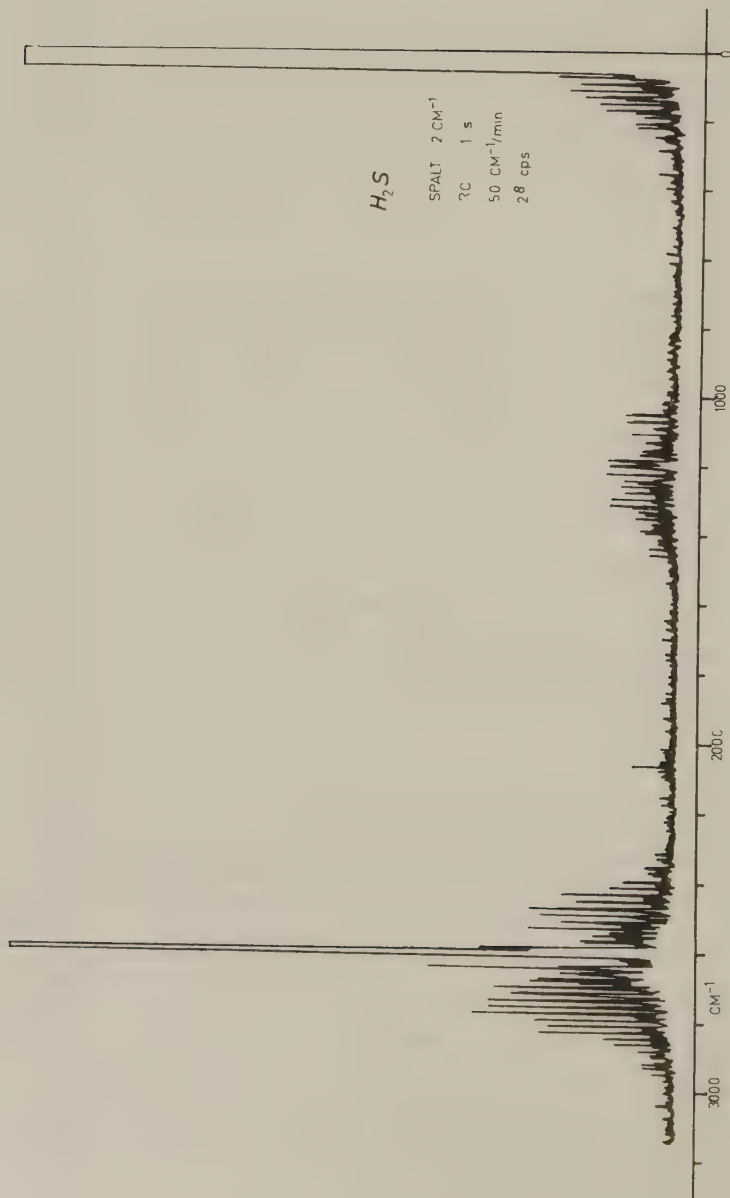


Abb. 26 Übersichtsspektrum von H_2S (größere Empfindlichkeit)

5W at 514.5 nm

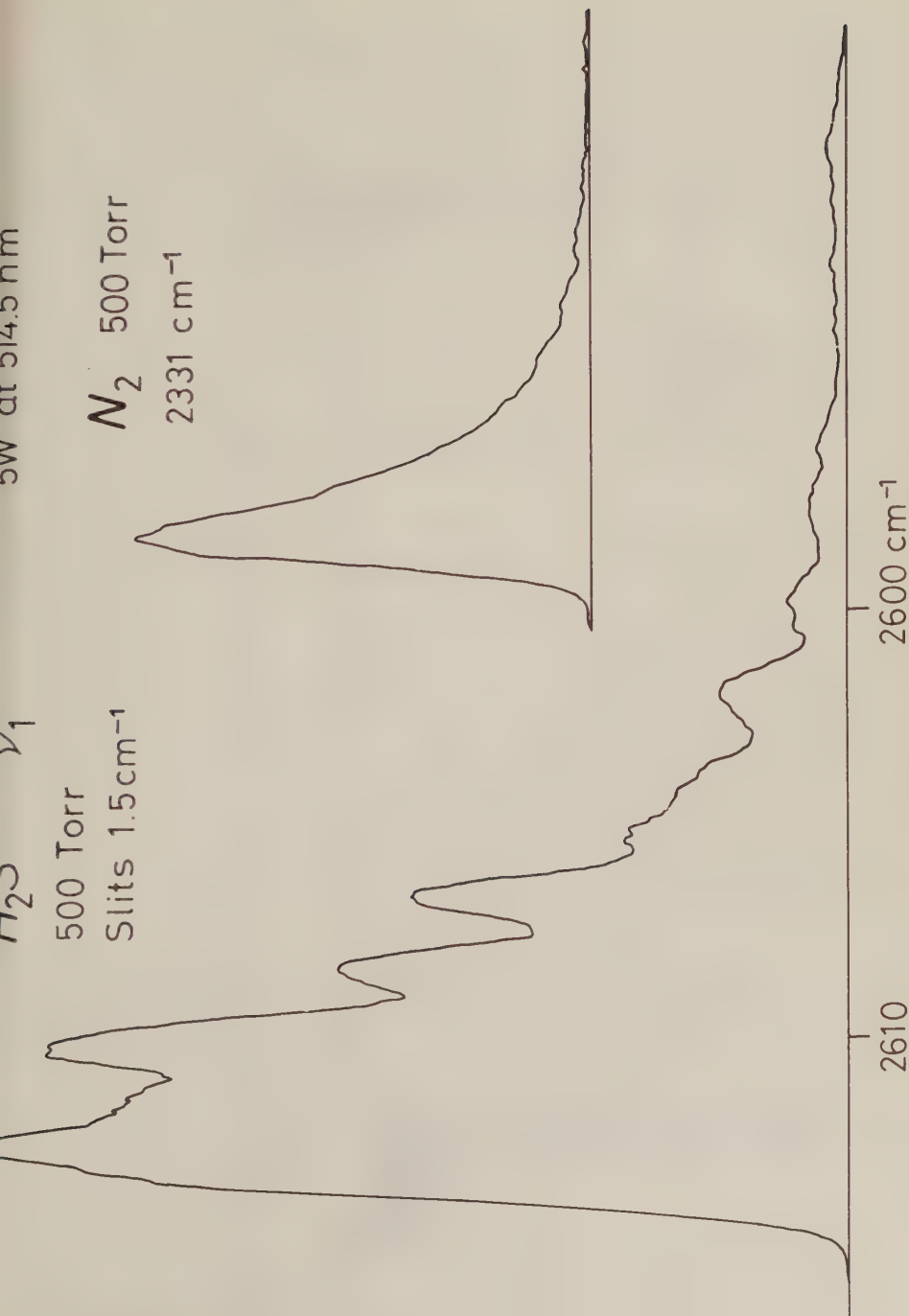
H_2O ν_1

500 Torr

Slits 1.5 cm⁻¹

N_2 500 Torr

2331 cm⁻¹



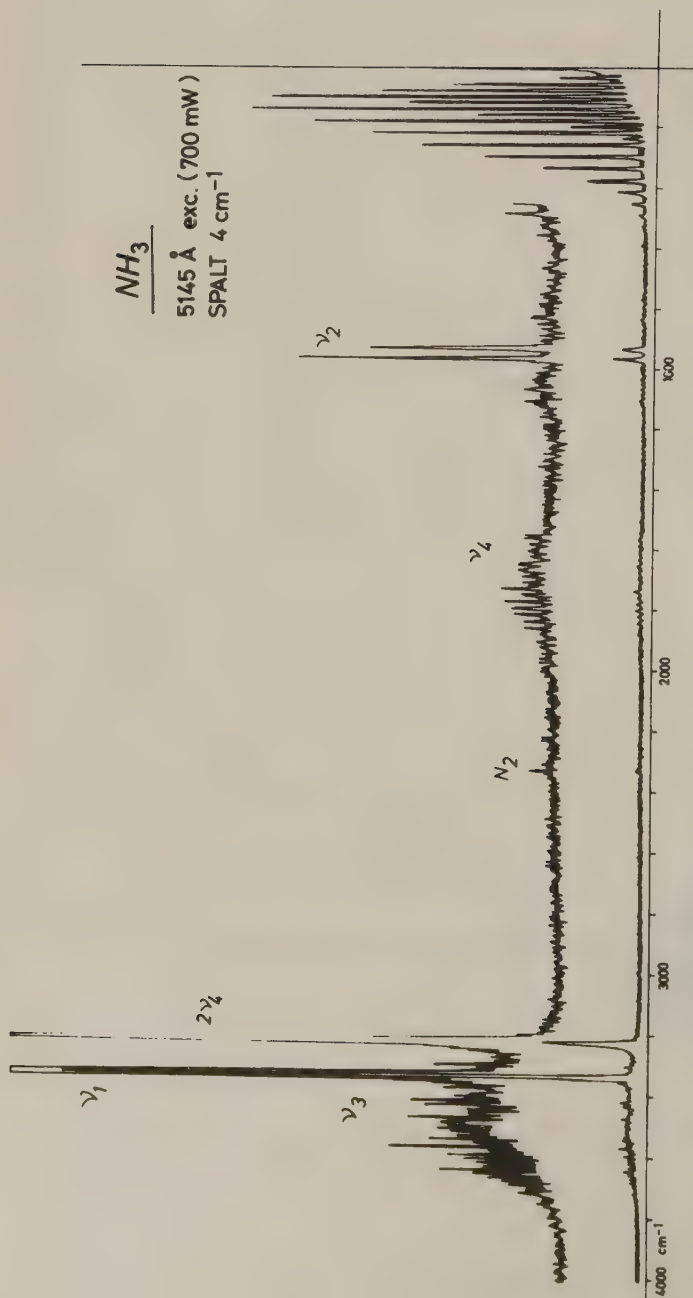


Abb. 28 Übersichtsspektrum von NH_3

Abb. 29 zeigt einen Vergleich der Profile der von der UV-Exzitation 351,1 nm erregten Q-Zweige der ν_1 -Bande von NH_3 und N_2 . Die zweite UV-Laserlinie 363,8 nm erregt ebenfalls ein Ramanspektrum des Gasgemisches und die zugehörige N_2 -Bande erscheint in diesem Fall direkt neben der von 351,1 nm erregten NH_3 -Bande in der oberen Kurve.

Als letztes Beispiel werden Spektren von HCl gezeigt. Im Übersichtsspektrum (Abb. 30) erscheint der Q-Zweig der Schwingungsrotationsbande bei 2886 cm^{-1} zusammen mit den äquidistanten Linien des S- und Q-Zweiges links und rechts davon.

Im Falle des "leichten" Moleküls HCl ist auch der Q-Zweig bei der verwendeten Auflösung des Spektrometers deutlich aufgespalten, wie Abb. 31 zeigt. Die Ursache ist die Wechselwirkung zwischen Schwingungs- und Rotationsbewegung des Moleküls, so daß die Schwingungsfrequenz in den verschiedenen Rotationszuständen, deren Besetzungszahl durch die Boltzmannverteilung bestimmt wird, etwas unterschiedlich ist. Dieses Verhalten kommt auch in den Gleichungen (28, 36) deutlich zum Ausdruck. Die Linien mit geringerer Intensität zwischen den stärkeren Linien stammen von dem isotopen Molekül H^{37}Cl .

In den Abb. 32, 33 sind die Übersichtsspektren der Gase CO und N_2O , an denen ebenfalls Streuquerschnitte gemessen wurden, dargestellt. Wie schon erwähnt, wurde in jedem Fall der Streuquerschnitt der stärksten Schwingungslinie, also meistens der jeweiligen ν_1 -Bande, bestimmt.

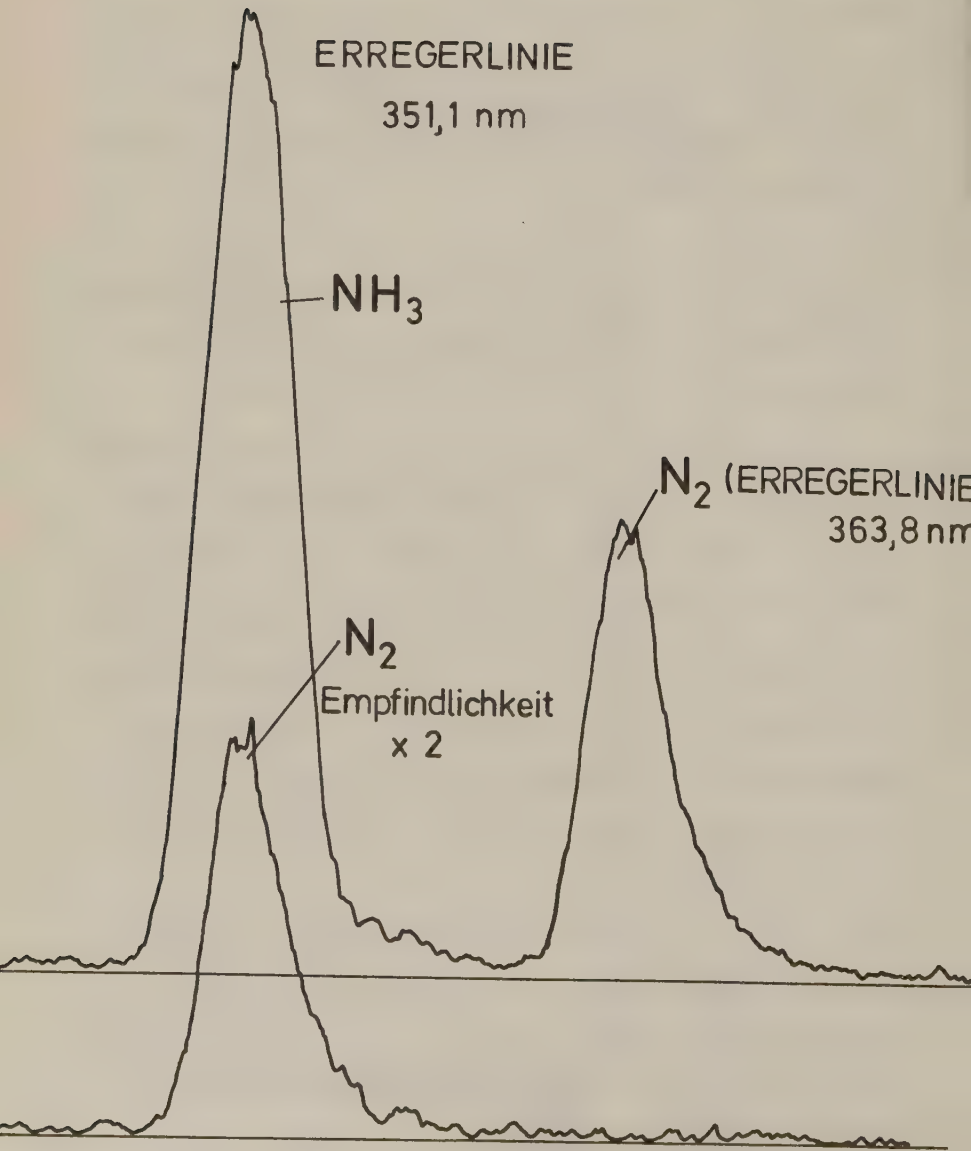


Abb. 29

Schwingungslinien von NH₃ und N₂

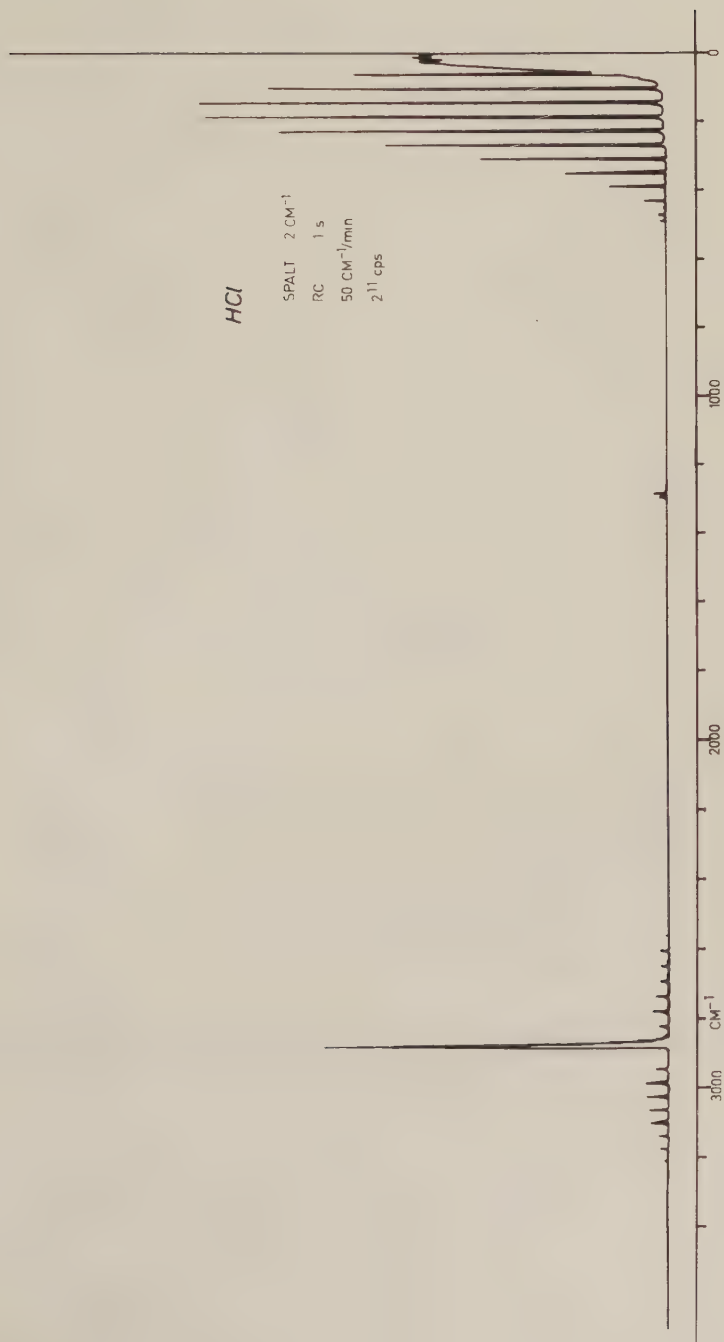


Abb. 30 Übersichtsspektrum von HCl

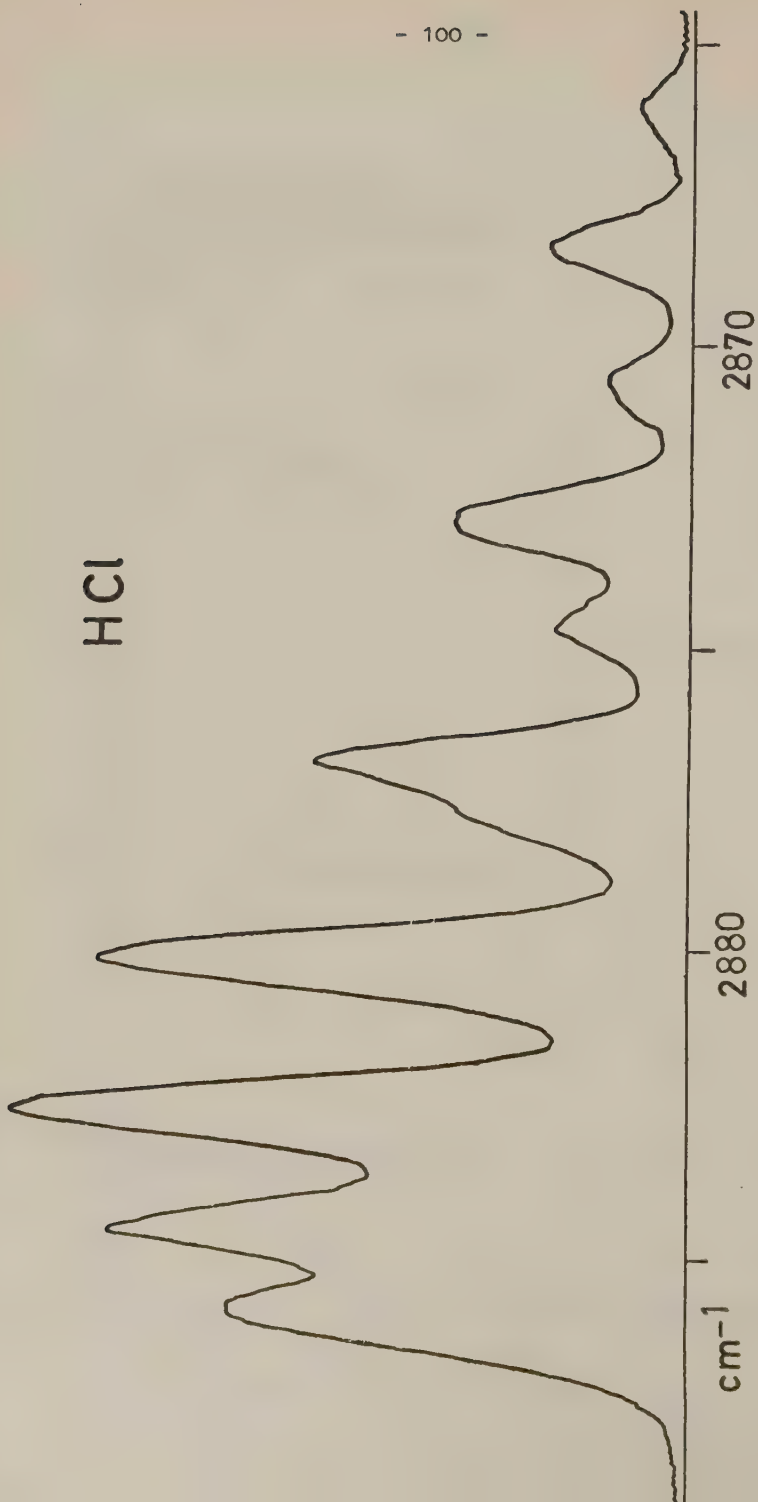


Abb. 31 Schwingungslinie von HCl

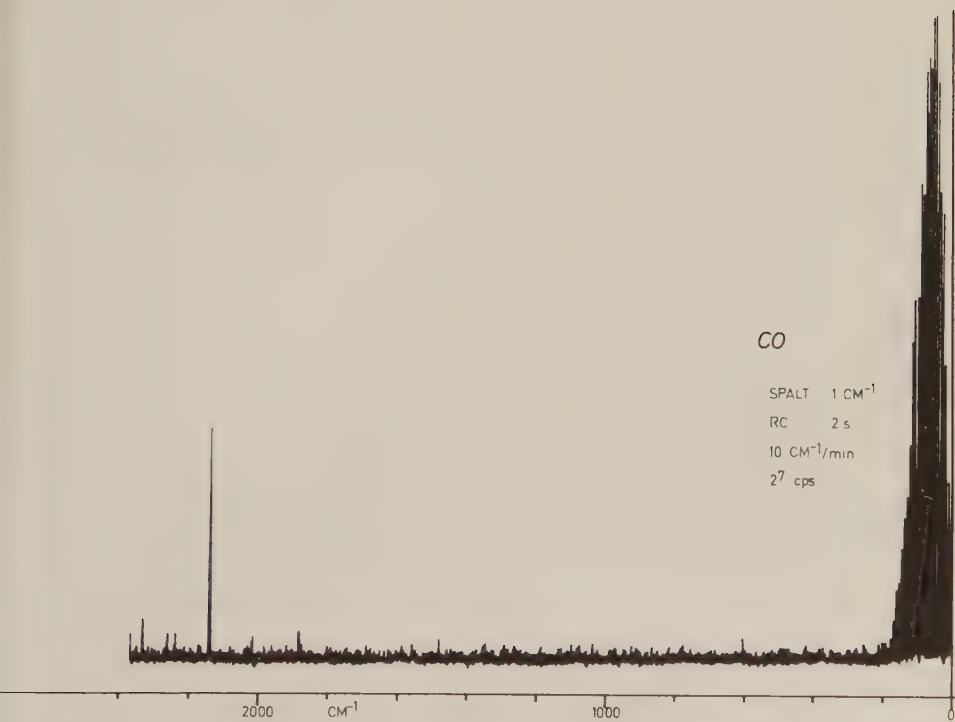


Abb. 32 Übersichtsspektrum von CO

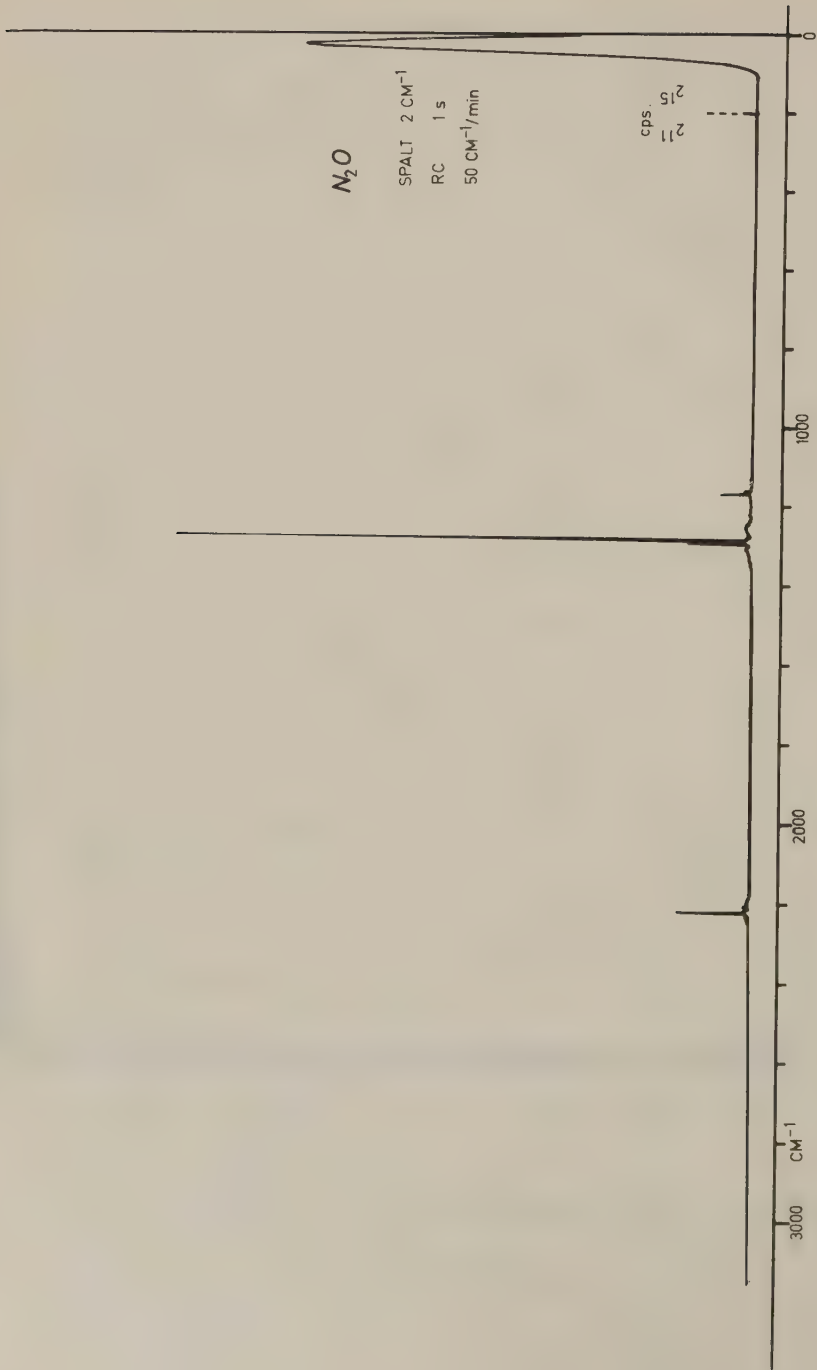


Abb. 33 Übersichtsspektrum von N_2O

7.5 Relative normierte Raman-Streuquerschnitte

Die Ergebnisse der Messungen der relativen normierten Raman-Streuquerschnitte werden in Tabelle 4 vorgestellt und mit den Werten verglichen, die von anderen Arbeitsgruppen veröffentlicht wurden.

Die Meßgenauigkeit beträgt im allgemeinen etwa $\pm 10\%$ bei den Linien im sichtbaren Spektralbereich, bei den Linien im UV-Bereich sind die Fehler größer, sie liegen bei etwa $\pm 15\%$ bis $\pm 20\%$ je nach der relativen Linienlage. Da nämlich sowohl die spektrale Empfindlichkeit abnimmt als auch die Messung der spektralen Empfindlichkeit über eine geeichte Wolframbandlampe stärker mit Meßfehlern behaftet ist als im sichtbaren Spektralbereich, ist der Fehler, mit dem der relative normierte Raman-Streuquerschnitt einer Linie bestimmt wird, umso größer, je weiter die gemessene Linie von der Vergleichslinie von Stickstoff entfernt liegt.

Innerhalb der genannten Fehlergrenzen stimmen die meisten Werte gut miteinander überein. Größere Abweichungen zeigen die Werte für NO bei 488 nm von Fenner u.M. /42/, für NH_3 bei der Erregerlinie 436 nm von Murphy u.M. /39/ und für CH_4 bei 488 nm von Fenner u.M. /42/.

Wie früher erwähnt, wurde die Messung des Streuquerschnitts von SO_2 durch photochemische Zersetzung behindert, so daß die Werte des Streuquerschnitts bei den beiden Wellenlängen mit einem großen Fehler behaftet sind, der auf etwa 25% geschätzt wird. Trotzdem scheint der beobachtete Resonanzanstieg bei diesen Wellenlängen real zu sein.

Tabelle 4 Relative normierte Raman-Streuquerschnitte

Molekül	Schwingung ν_j (cm^{-1})	337	Erregerwellenlänge λ_0 (nm)				514,5
			351,1	363,8	435,8	457,9	
N_2	2331	1	1	1	1	1	1
O_2	1555	1,2 ₅ /43/	1,0	1,0	1,0 ₅ /39/	1,0	1,0
H_2	4156	4,2 /43/			4,1 ₅ /39/	3,6 ₄ /42/	1,0 ₂ /40,41,52/
F_2	893					0,3 ₂ /44/	3,4 ₅ /40/
CO	2143	0,8 ₇ /43/	0,9 ₈	0,9 ₆	0,9 ₀ /39/	0,9 ₂	0,9 ₅
						0,9 ₃	0,8 ₇ /40/
						0,9 ₆	0,9 ₆ /41,52/
HCl	2886		3,1	2,8	3,5 /39/	3,3	3,2
						2,8 ₂ /45/	
NO	1877	0,4 ₃ /43/	0,33 ₇	0,34 ₂		0,34	0,34 ₉
						0,2 ₅ /42/	0,4 ₈ /40/
						0,4 ₉ /44/	0,4 ₂ /41,52/

Molekül	Schwingung ν_j (cm ⁻¹)	337	351,1	363,8	Erregerwellenlänge λ_0 (nm)		
					435,8	457,9	488,0
N ₂ O	1285		2,0	2,0		1,8 ₅	1,8 1,7 ₅ /42/ 2,1 ₂ /40/
SO ₂	1151		6	5		3,8	3,8 4,2 /40/ 4,1 ₂ /41/
H ₂ S	2611		7,1	7,4	7,0 ₅ /39/	6,8	6,7 6,6 ₅ /42/ 6,8 ₁ /40/
O ₃	1103						3 /40/
NH ₃	3334		6,0	6,4	4,5 /39/	6,2	6,3 6,2 ₇ /42/
CH ₄	2914		8,4	8,3	8,2 /43/	9,2	9,3 6,8 ₃ /42/ 9,1 /40/ 8,7 /41/

* Die Messung erfolgte bei 287 nm

Für Ozon wurden von Penney /46/ Messungen bei Erregung mit einem frequenzverdoppelten Farbstofflaser im Bereich von 300 bis 287 nm durchgeführt. Der in der Tabelle aufgeführte Wert wurde mit der Erregerwellenlänge von 287 nm gemessen. Dabei fällt diese Wellenlänge direkt in eine Absorptionsbande des Moleküls und der Streuquerschnitt wird durch den Resonanz-Ramaneffekt stark erhöht, nämlich vom Wert 3 bei Erregung mit 514,5 nm auf 816. Die Erhöhung des Raman-Streuquerschnitts im Resonanzfall wird im nächsten Abschnitt noch genauer diskutiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst Messungen an den Gasen durchgeführt, für die noch keine Werte im UV-Bereich vorlagen. Ein möglicher Resonanzanstieg trat dabei nur im Falle von SO_2 auf. Dabei zeigen die Messungen von Penney am Beispiel von Ozon, daß zwischen 250 und 300 nm für einige weitere Gase mit Absorptionsbanden in diesem Bereich Erhöhungen des Streuquerschnitts durch den Resonanz-Ramaneffekt zu erwarten sind. In Abb. 34 sind die in der Tabelle enthaltenen Streuquerschnitte zusammen mit anderen Werten von Klöckner /49/ für den sichtbaren Spektralbereich übersichtlich dargestellt.

7.6 Der absolute Raman-Streuquerschnitt von Stickstoff

Zur Berechnung der absoluten Raman-Streuquerschnitte aus den angegebenen relativen normierten Streuquerschnitten wird der absolute Wert für die Bezugslinie von Stickstoff benötigt. Dieser Wert kann auf verschiedenen Wegen bestimmt werden. Eine Methode ist, zunächst die Intensität der Stickstofflinie relativ zur Intensität der Linie eines reinen Rotationsübergangs von Wasserstoff zu messen. Die Intensität dieser Über-

gänge des Wasserstoffmoleküls ist aber aus theoretischen Berechnungen bekannt. Auf diese Weise sind z.B. von mehreren Arbeitsgruppen /47, 48/ und von Klöckner /49/ absolute Raman-Streuquerschnitte bestimmt worden.

Die andere Methode benutzt den Zusammenhang zwischen dem Mittelwert der Polarisierbarkeit α und dem Brechungsindex n

$$n^2 - 1 = 2 \pi N \alpha ,$$

mit N als der Molekülzahldichte.

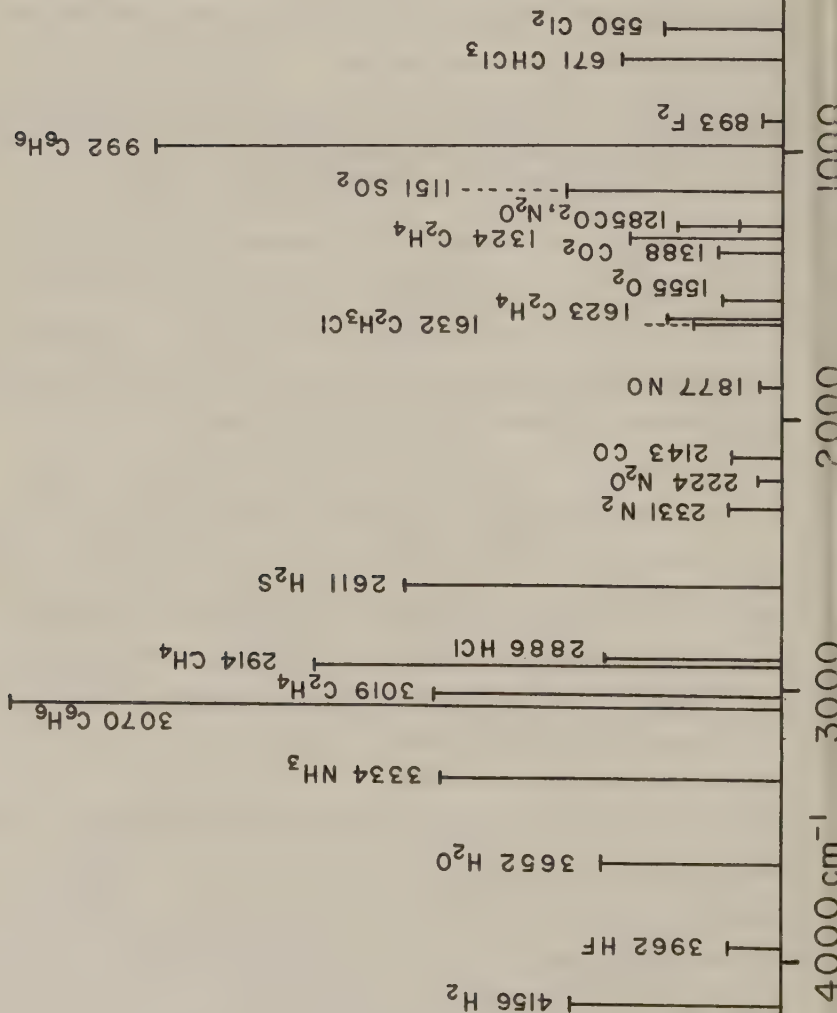
Führt man ähnlich wie in Abschnitt 2.3 den Depolarisationsgrad ρ ein, so gilt:

$$\rho = \frac{3\gamma^2}{45\alpha^2 + 4\gamma^2} ,$$

mit γ^2 als der Anisotropie des Polarisierbarkeitstensors.

Diese Gleichungen gelten nur für die Rayleighstreuung, da keine Abhängigkeit von der Molekülschwingung besteht.

Es ist nun möglich, aus Tabellenwerten des Brechungsindex n den Mittelwert der Polarisierbarkeit α in Abhängigkeit von der Wellenlänge zu berechnen. Aus Messungen des Depolarisationsgrades der Rayleighlinie kann daraufhin die Anisotropie der unverschobenen Streustrahlung bestimmt werden. Mißt man jetzt die Intensität der Schwingungslinie von Stickstoff relativ zur Intensität der entsprechenden Komponente der unverschobenen Streustrahlung, so kann der Hauptwert bzw. die Anisotropie des nach der Normalkoordinate abgeleiteten Pola-



risierbarkeitstensors absolut bestimmt werden (dazu vgl. die Gleichungen (18) und (23)). Damit ist aber der absolute Raman-Streuquerschnitt bekannt. In /50, 51/ sind Messungen des Depolarisationsgrades der Rayleighlinie bzw. der absoluten Streuquerschnitte von reinen Rotationsübergängen nach dieser Methode veröffentlicht. Die Meßergebnisse des absoluten Streuquerschnitts von Stickstoff sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tab. 5 Absoluter Raman-Streuquerschnitt von Stickstoff

Erregerwellenlänge λ_0 nm	$\frac{d\sigma}{d\Omega} \left[10^{-31} \frac{\text{cm}^2}{\text{sr}} \right]$	$\frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot \frac{1}{(\nu_0 - 2331 \text{ cm}^{-1})^4} \left[10^{-48} \frac{\text{cm}^6}{\text{sr}} \right]$
300	9,7 /46/	10,5 /46/
337	9,27 /43/	4,8 /43/
436	5,2 /39/	5,1 /39/
488	5,4 /48/	5,0 /48/
515	4,4 ± 0,1 /40/	5,1 ± 0,2 /40/
	4,3 ± 0,2 /41/	5,1 ± 0,3 /41/
	4,2 ± 0,2 /48/	5,0 ± 0,3 /48/

Die in dieser Tabelle zusammengestellten Werte folgen von 515 bis 337 nm gut dem ν^4 -Gesetz, wie vor allem aus den in der rechten Spalte angegebenen normierten Werten hervorgeht. Nur der kürzlich von Penney /46/ gemessene Wert bei 300 nm steigt plötzlich auf das Doppelte.

Ob dieser Resonanzanstieg reell ist oder ob er durch Meßfehler vorgetäuscht wird, kann nur durch weitere Messungen geklärt werden.

Aus der Tabelle und den von Klöckner /49/ bestimmten Werten ergibt sich ein Mittelwert von

$$(5,0 \pm 0,2) \cdot (\nu_0 - 2331 \text{ cm}^{-1})^4 \cdot 10^{-48} \frac{\text{cm}^6}{\text{sr}} .$$

8. Messung von Raman-Streuquerschnitten im Resonanzfall

8.1 Grundsätzliches zum Resonanz-Ramaneffekt

Die Ramanstreuung an Gasen besitzt im allgemeinen eine sehr geringe Intensität. So hat der absolute Raman-Streuquerschnitt des Q-Zweiges der Schwingungsrotationsbande von Stickstoff N_2 bei 2331 cm^{-1} nur einen Wert von ca. $4.3 \cdot 10^{-31} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$ /40, 48, 52/ bei Erregung mit einer Wellenlänge von 514.5 nm. Seit langem ist jedoch bekannt, daß die Intensitäten bestimmter Ramanlinien im flüssigen und festen Zustand bei Resonanzerregung, d.h. bei Erregung im Gebiet starker elektronischer Absorption, sich um mehrere Größenordnungen erhöhen können /53, 54, 55/. Nachdem ähnliche Intensitätszunahmen auch bei sehr einfachen Molekülen in der Gasphase von Holzer et al. /56/ beobachtet worden sind, haben sich viele Forschergruppen mit diesem Effekt beschäftigt /57/. Insbesondere wurden theoretische Studien zur Erklärung der Resonanz-Streuung bei Erregung im Absorptionskontinuum und derjenigen bei Resonanz mit diskreten Niveaus durchgeführt /58, 59/. Die Resonanz-Streuung mit diskreten Niveaus - oft als Resonanz-Fluoreszenz bezeichnet - kann als Spezialfall eines allgemeinen Resonanz-Ramaneffekts mit beliebigen, d.h. diskreten oder kontinuierlichen Elektronenzuständen angesehen werden, wobei das Raman-Zwischenniveau exakt mit einem diskreten Zustand zusammenfällt /60/. Diese beiden Fälle - Resonanz-Raman-Streuung bei Erregung oberhalb der Dissoziationsgrenze bzw. bei Erregung in Resonanz mit diskreten Niveaus, d.h. unterhalb der Dissoziationsgrenze - sind in Abb. 35 aufgezeigt. Je nachdem, ob

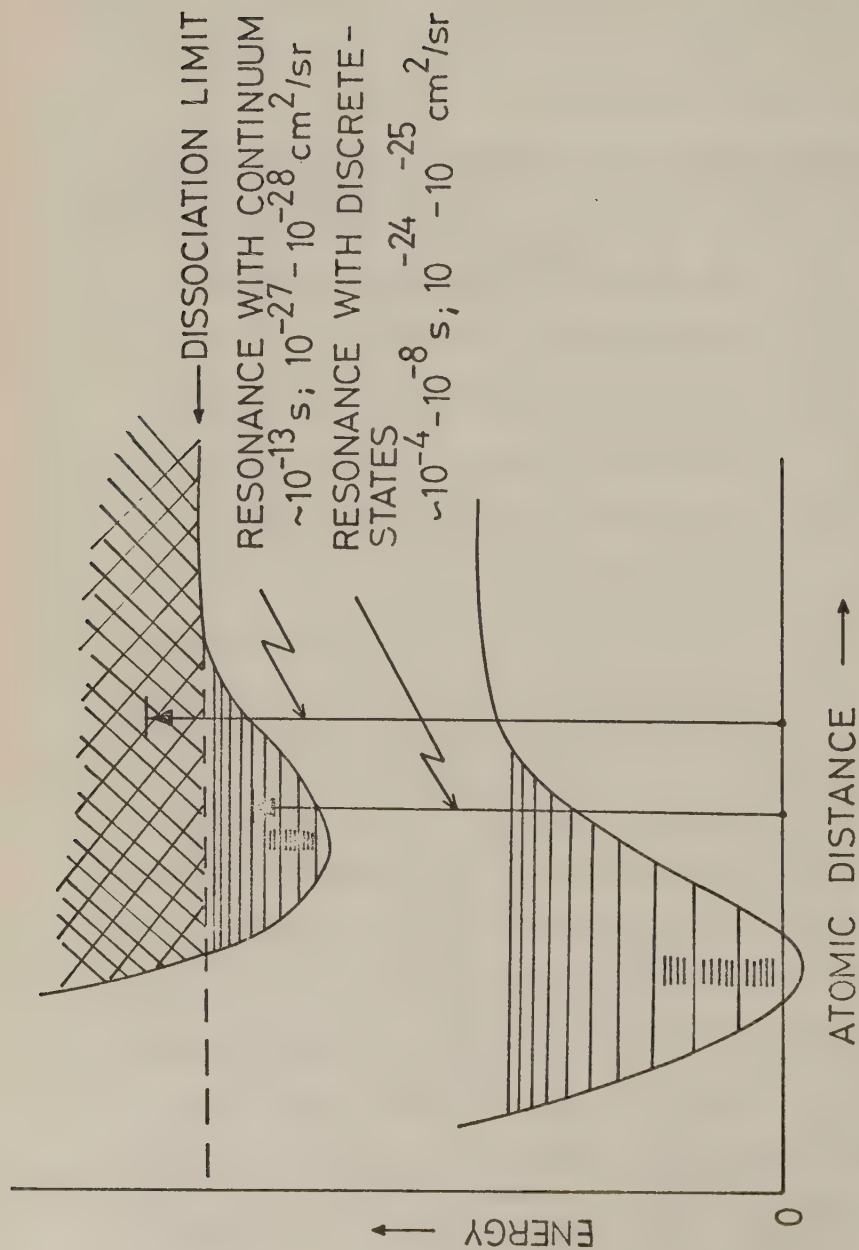


Abb. 35

Resonanz-Raman-Streuung

der Raman-Zwischenzustand in Resonanz mit dem Absorptionskontinuum oder mit einzelnen Schwingungs-Rotationsniveaus des angeregten Elektronenzustandes ist, ergibt sich eine Streustrahlung mit charakteristischen Merkmalen:

1. "Kontinuumsstreuung" weist eine um 2-3 Größenordnungen höhere Streuintensität verglichen zum normalen Ramaneffekt auf und der Übergang vom Ausgangs- über den Zwischen- zum Endzustand erfolgt in einer äußerst kurzen Zeit (Größenordnung 10^{-13} s).
2. "Diskrete Niveau-Streuung" ist nochmals um ca. 3 Größenordnungen intensiver als die Kontinuumsstreuung, kann aber mit relativ langer Streuzeit (10^{-4} - 10^{-8} s) erfolgen. Sie läßt sich durch Fremdatome bzw. -moleküle löschen, wobei die Streuzeit kürzer wird. Da jedoch der Übergang vom Zwischenzustand in den Endzustand nicht mehr über die Abstrahlung, sondern durch Übertragung der Energie zum stoßenden Molekül erfolgt, kann die Gesamtintensität der Streustrahlung je nach Stärke der Löschung erheblich abnehmen. Die Abnahme der Streuzeit läuft somit parallel zur Abnahme der Streuintensität. Daraus ergibt sich als ein weiteres Charakteristikum der "diskreten Niveau-Streuung", daß die Intensität der Resonanzstrahlung auch vom Partialdruck eventueller Fremd gases abhängig ist.

In diesem Abschnitt soll ausschließlich die Kontinuumsstreuung, die üblicherweise als Resonanz-Ramanstreuung bezeichnet wird, und nicht die als Resonanz-Fluoreszenz bekannte "Diskrete Niveau-Streuung" behandelt werden.

Es soll besonders der Einfluß der Absorption, d.h. der Einfluß der Wellenlänge des erregenden Laserlichts, auf das gestreute Resonanz-Ramanlicht für einige Gase (Chlor, Brom, Jod) untersucht werden.

8.2 Resonanz-Raman-Streuquerschnitte

Der absolute Raman-Streuquerschnitt wird wie in Abschnitt 7 durch die Formel (25) beschrieben. Wie schon früher erwähnt, weist jede Abweichung der Wellenzahlabhängigkeit vom $(\nu_0 - \nu_j)^4$ -Gesetz darauf hin, daß die Voraussetzungen der Polarisierbarkeitstheorie von Placzek /3/ nicht mehr gültig sind und ein Resonanz-Ramaneffekt vorliegt.

Für die Intensitätsverteilung im Resonanzfall ist eine Reihe von Faktoren zuständig, die im Endeffekt eine quantitative Analyse der Resonanz-Ramanspektren erlauben. Eine ausführliche Ableitung findet sich z.B. bei Albrecht /61/.

Zusammenfassend kann man sagen, daß folgende Variablen die relativen Intensitäten der Resonanz-Ramanlinien beeinflussen:

1. Die Temperatur bestimmt nach der Boltzmann-Statistik die Besetzungszahlen der Rotations- und Schwingungszustände. Das gilt ebenfalls beim "normalen" Ramaneffekt, aber im Resonanzfall wird infolge der Absorption des Erregerlichts die streuende Substanz im Laserfokus aufgeheizt.
2. Die Erregerfrequenz beeinflusst
 - a) die absoluten Intensitäten nach dem ν^4 -Gesetz (wie im "normalen" Ramaneffekt)

- b) die relativen Intensitäten durch Anregung verschiedener Zwischenzustände. (Es tritt eine Größe auf, die die Zustandsdichte der kontinuierlichen Schwingungszustände beschreibt.)
3. Die Franck-Condon-Faktoren bestimmen die Intensität eines bestimmten Schwingungsübergangs über einen Zwischenzustand R. Da man diese Faktoren in der praktischen Rechnung aus den Potentialkurven der Moleküle ableitet, kann man aus den Intensitäten der Resonanz-Ramanlinien Informationen über die Molekülpotentiale erhalten.

Da im Resonanzfall die aufgrund der Polarisierbarkeitstheorie gewonnenen Größen $\bar{a}_j$ und $\gamma_j'^2$ an und für sich bedeutungslos geworden sind, ist überhaupt die gesamte Formel (25) in Frage gestellt. Trotzdem besitzt der Streuquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ die gleiche Bedeutung wie früher, auch wenn die in dieser Formel verwendeten Größen zum Teil nicht mehr gültig sind. Diese Größen müßten nur den neuen Verhältnissen des Resonanz-Falles angepaßt werden.

Deshalb ist es richtig, genau wie früher den "relativen normierten Raman-Streuquerschnitt" zu definieren.

8.3 Meßapparatur und Meßverfahren

Die Meßapparatur ist vollkommen gleich der in Abschnitt 7 beschriebenen. Auch das Meßverfahren unterscheidet sich nicht von dem in diesem Kapitel erwähnten.

Größere Unterschiede bestehen nur in den verwendeten Gasdrucken. Abb. 36 zeigt z.B. einen Vergleich der Raman-Profile der von der UV-Erregerlinie 363,8 nm erregten Q-Zweige der Grundschnwingungen von Brom (Br_2) und von N_2 .

In Abb. 37 sind diese Linien für J_2 und N_2 bei 351 nm Erregung wiedergegeben. Eine weitere schwache Laserlinie bei 351,4 nm erregt, wie in Abb. 37 ersichtlich, ebenfalls ein Ramanspektrum des Gasgemisches und die zugehörigen Schwingungsbanden erscheinen dicht neben dem zur Erregerlinie bei 351,1 nm gehörenden stärkeren Schwingungslinien. Nur im Falle von Chlor sind die verwendeten Drucke etwa gleich. Bei dem in Abb. 38 gezeigten Spektrum war die Probenküvette mit einer Mischung von 200 Torr Cl_2 und 156 Torr N_2 gefüllt. Es wurde versucht, diese Gase außerhalb ihres Absorptionsgebietes zu erregen. Dazu wurde die Laserlinie 647 nm eines Krypton-Lasers verwendet. Abb. 39 zeigt das Ramanspektrum des Q-Zweiges der Grundschnwingung von Chlor. Da erstens die Empfindlichkeit des Photomultipliers in diesem Spektralbereich stark abnimmt, zweitens die gestreute Ramanintensität durch das ν^4 -Gesetz verringert wird und drittens die Laserleistung von 500 mW wesentlich geringer ist als die der Linien des Argon-Ionen-Lasers, wird das registrierte Ramansignal so schwach, daß es gerade noch über dem Rauschpegel liegt. Eine vergleichbar genaue Messung des Raman-Streuquerschnitts wie mit den Erregerlinien des Argon-Ionen-Lasers war dadurch nicht möglich. Dasselbe wurde bei der Erregung von Gas-Ramanspektren mit einem Nd:YAG-Laser bei 1,06 μm festgestellt. Abb. 40 zeigt das Streuspektrum von Joddampf (J_2)

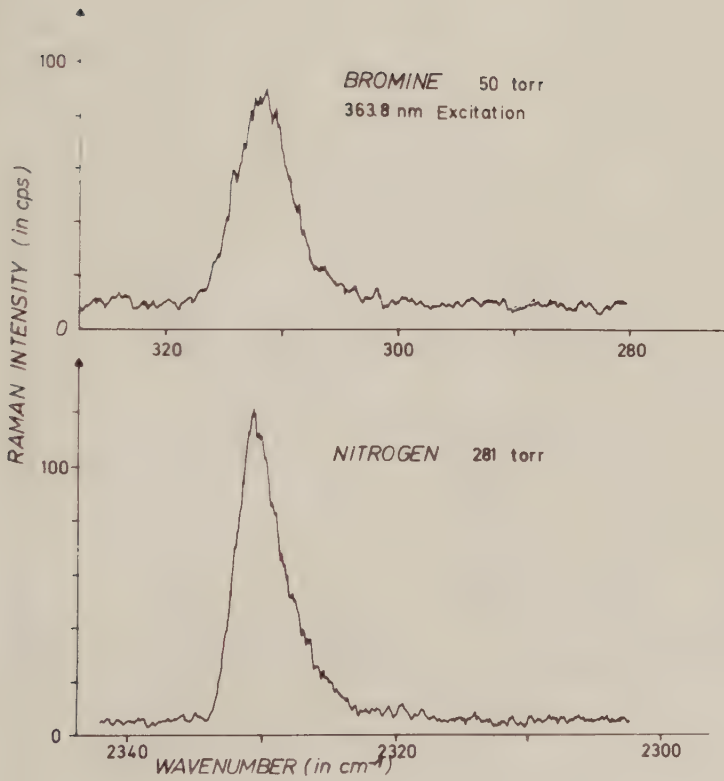


Abb. 36 Schwingungslinien von Brom und Stickstoff

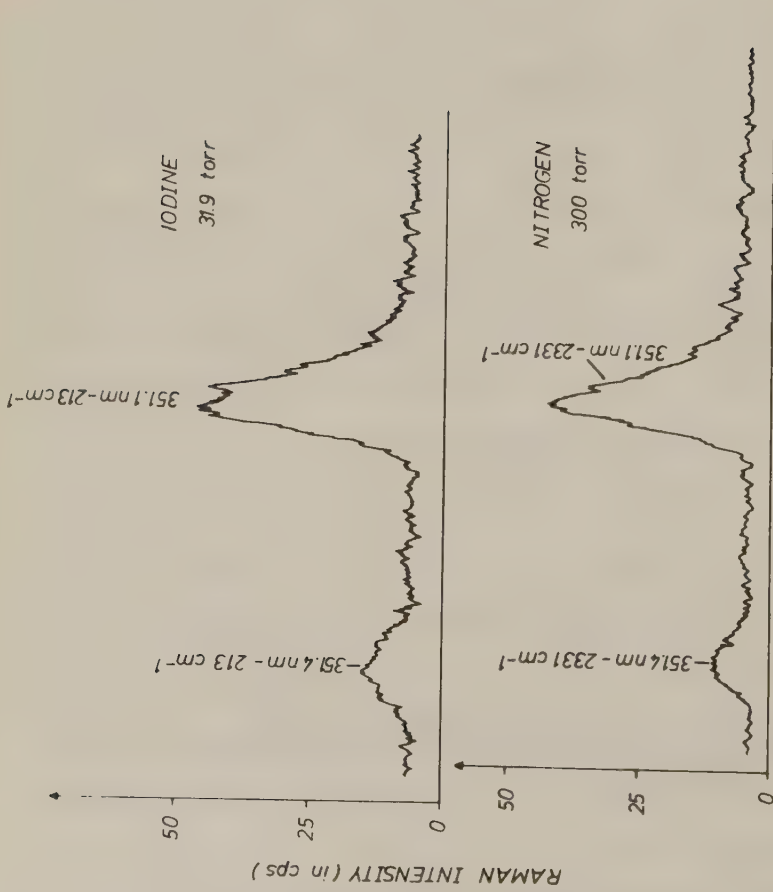


Abb. 37 Schwingungslinien von Jod und Stickstoff

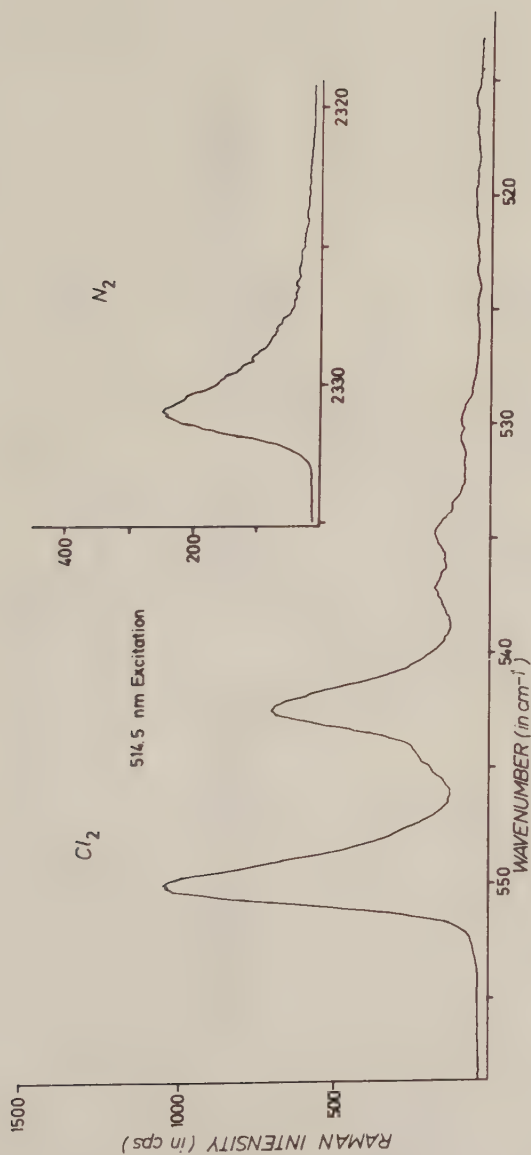


Abb. 38 Schwingungslinien von Chlor und Stickstoff

CHLORINE

647.1 nm Excitation

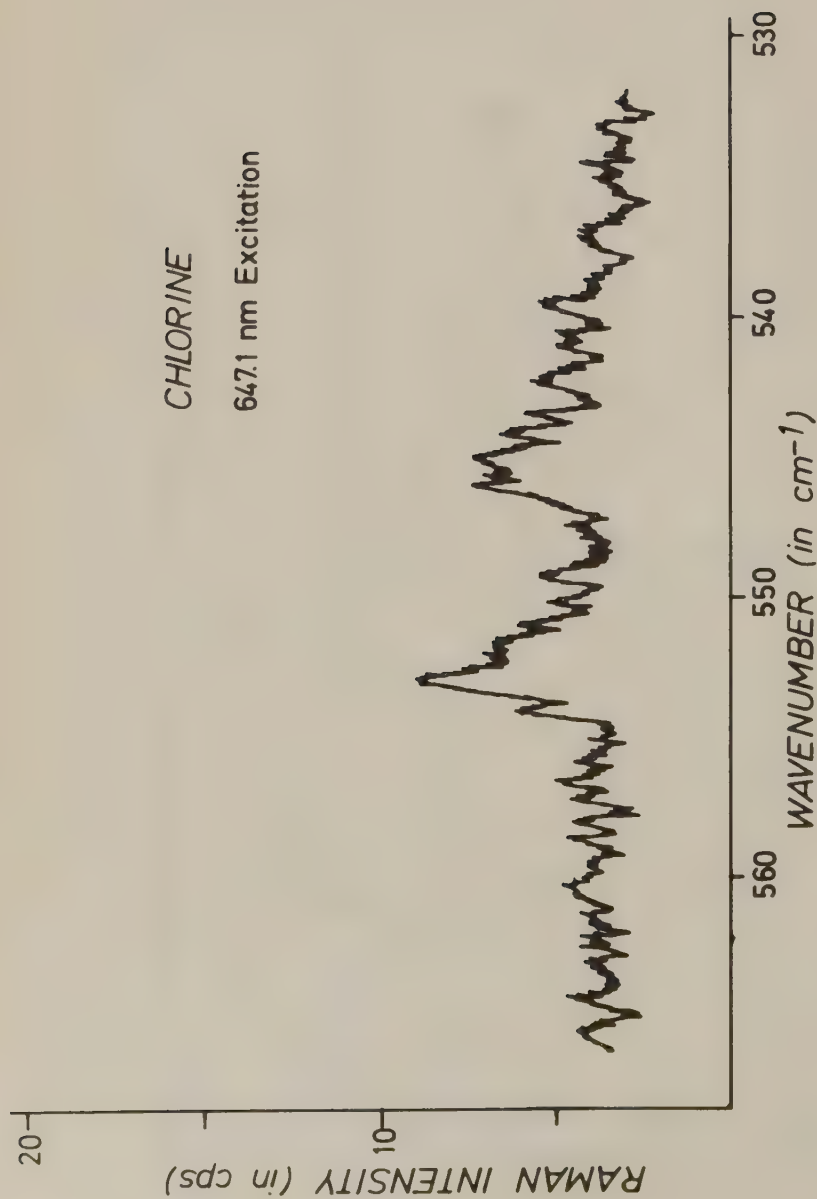


Abb. 39 Schwingungslinie von Chlor

erregt mit der Linie 647 nm. Das Zwischenniveau bei Erregung mit dieser Kryptonlaserlinie liegt im Bereich der diskreten Elektronen-Schwingungs-Rotationslinien und man erhält Resonanz mit diskreten Niveaus. Abb. 40 repräsentiert ein typisches Fluoreszenzspektrum mit einem P-R-Dublett starker Intensität, sowie einigen durch Stöße der Moleküle untereinander induzierten schwächeren Linien (siehe /62/).

Ein Resonanz-Streuspektrum von wesentlich geringerer Intensität als dasjenige von Jod ist in Abb. 41 wiedergegeben. Hier handelt es sich um das Resonanz-Fluoreszenzspektrum von Bromdampf erregt mit der Linie 647 nm. Da in diesem Fall der Gesamtdruck (ca. 1 atm.) wesentlich höher ist als im Falle des Jodspektrums (0,25 Torr reiner Joddampf), findet sehr starke Fluoreszenzlöschung statt, welche die beobachtbare Streustrahlungsintensität drastisch reduziert. Zur genauen Interpretation der Änderung der Intensitäten der Schwingungsbanden müßten auch der Einfluß der Franck-Condon-Faktoren berücksichtigt werden.

8.4 Relative normierte Raman-Streuquerschnitte und Absorptionsspektren einiger Gase

Die Ergebnisse der Messungen der relativen normierten Raman-Streuquerschnitte der Halogengase Chlor, Brom und Jod sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Die Meßgenauigkeit für die sichtbaren Erregerlinien des Argon-Ionen-Lasers (514,5 nm, 488 nm, 457,9 nm) beträgt ± 10 %. Im UV-Bereich (351,1 und 363,8 nm) liegt sie bei etwa ± 20 %, da die spektrale Empfindlichkeit

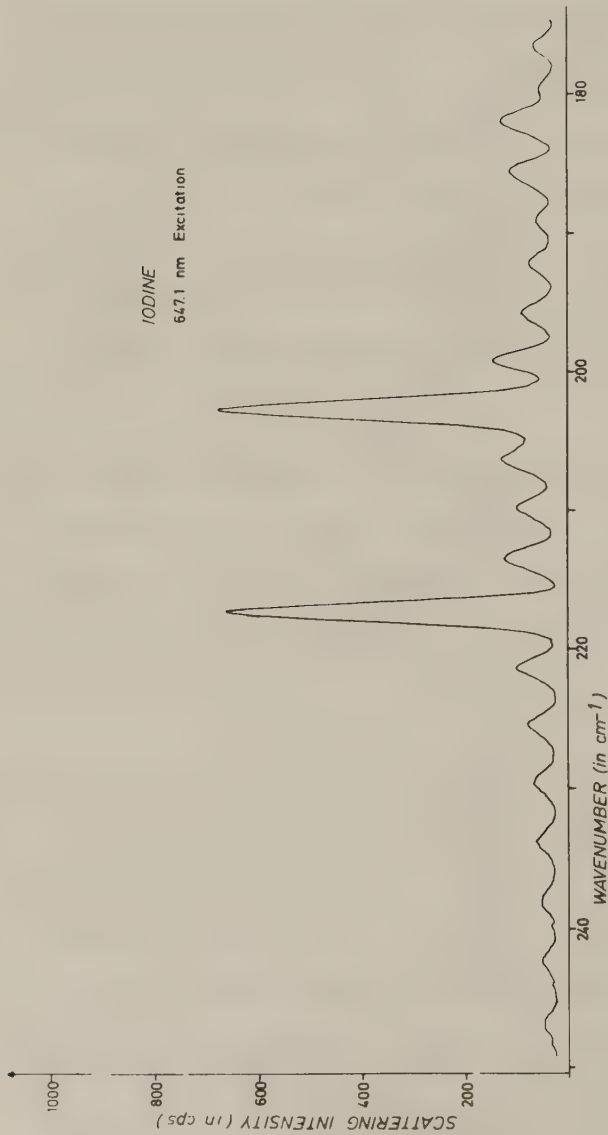


Abb. 40 Resonanzfluoreszenzspektrum von Jod

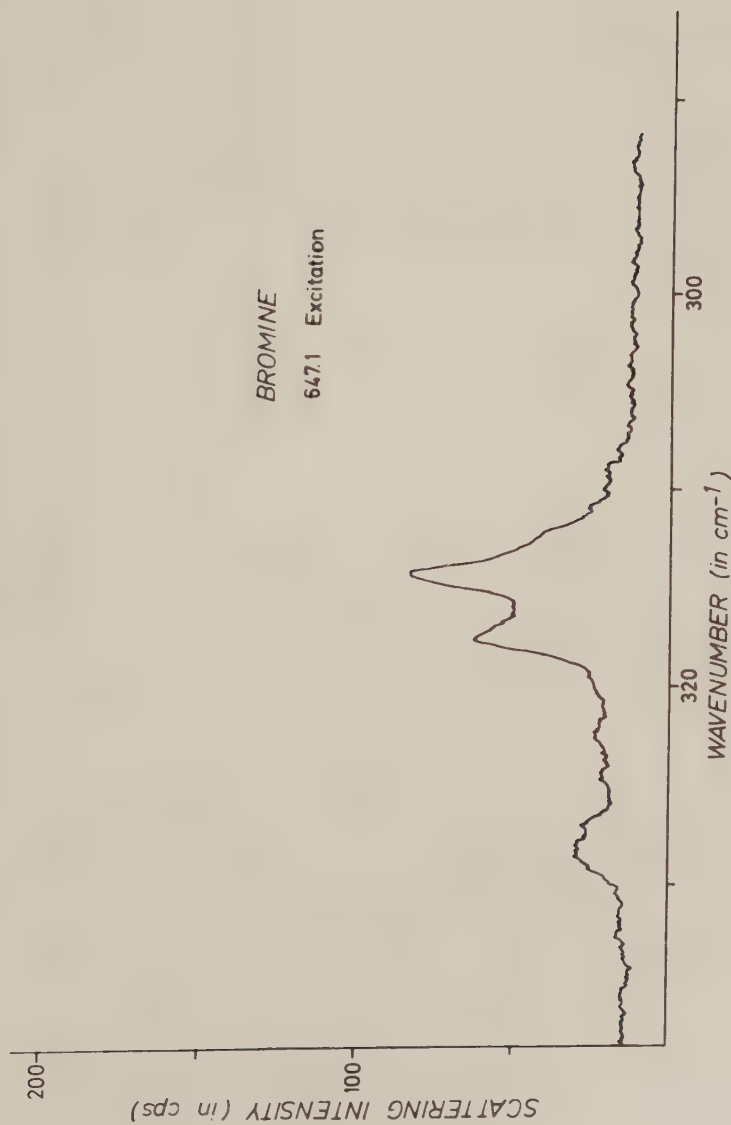


Abb. 41 Resonanzfluoreszenzspektrum von Brom

der Meßapparatur hier stark abnimmt und damit das Signal-Rauschverhältnis wesentlich ungünstiger wird.

Der von den Halogengasen Cl_2 , Br_2 und J_2 erhaltene relative Verlauf der Absorptionsspektren im Spektralbereich von ca. 300-700 nm ist in den Abbildungen 42-44 wiedergegeben. Um einen absoluten Wert für die Absorption angeben zu können, muß der jeweilige Dampfdruck berücksichtigt werden. Die Extinktionskoeffizienten an den jeweiligen Maxima der 3 Kurven betragen

$$\text{für Jod} : \epsilon = 800 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad /63/$$

$$\text{für Brom} : \epsilon = 170 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad /63/$$

$$\text{für Chlor: } \epsilon = 65 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad /64/$$

Vergleicht man die gemessenen Resonanz-Raman-Streuquerschnitte, so läßt sich leicht der empirische Zusammenhang verifizieren, daß die höchste Streuintensität dort zu erwarten ist, wo größte Absorption stattfindet. Jod mit einem Absorptionskoeffizienten von $800 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ zeigt deshalb den stärksten Resonanzeffekt. Die Intensität der Schwingungslinien von Jod nimmt außerdem, entsprechend der Abnahme der Absorption, bei Änderung der Erregerwellenlänge von 488 zu 351 nm von 198 auf 33 ab. Dagegen zeigt Chlor wegen seiner um über eine Größenordnung geringeren Absorption keinen nennenswerten Resonanzanstieg. Die Meßergebnisse an Brom (Tabelle 6) lassen sich mit diesem einfachen Modell über den direkten Zusammenhang der Resonanz-Raman-Streuintensität und der Stärke der Absorption an der Stelle der Erregerfrequenz nicht interpretieren.

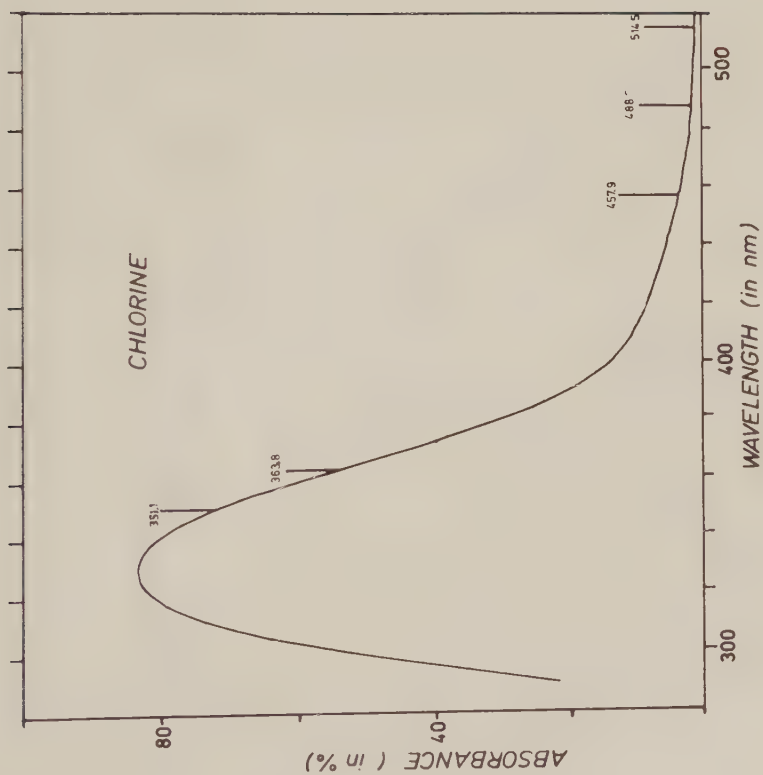


Abb. 42 Absorptionsspektrum von Chlor

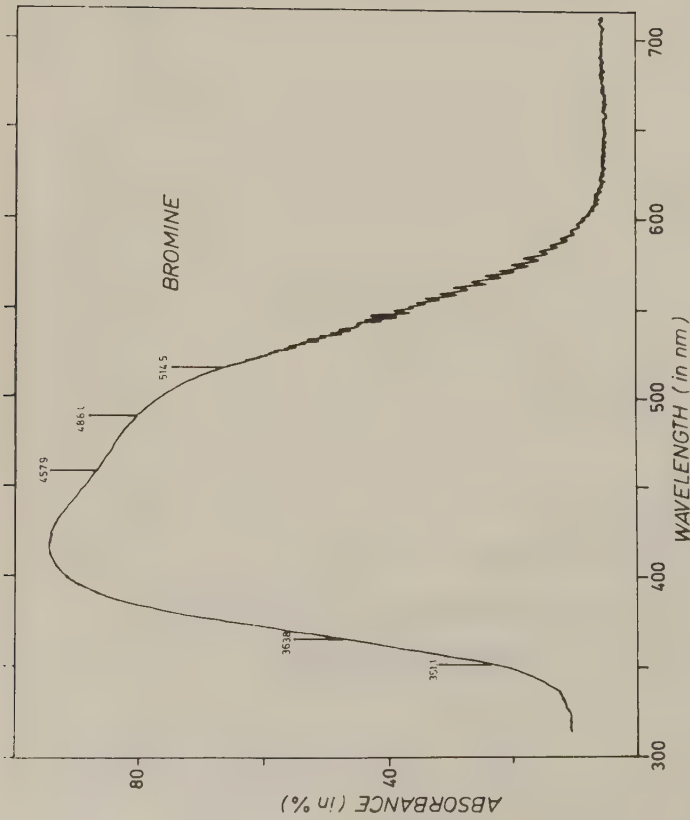


Abb. 43 Absorptionsspektrum von Brom

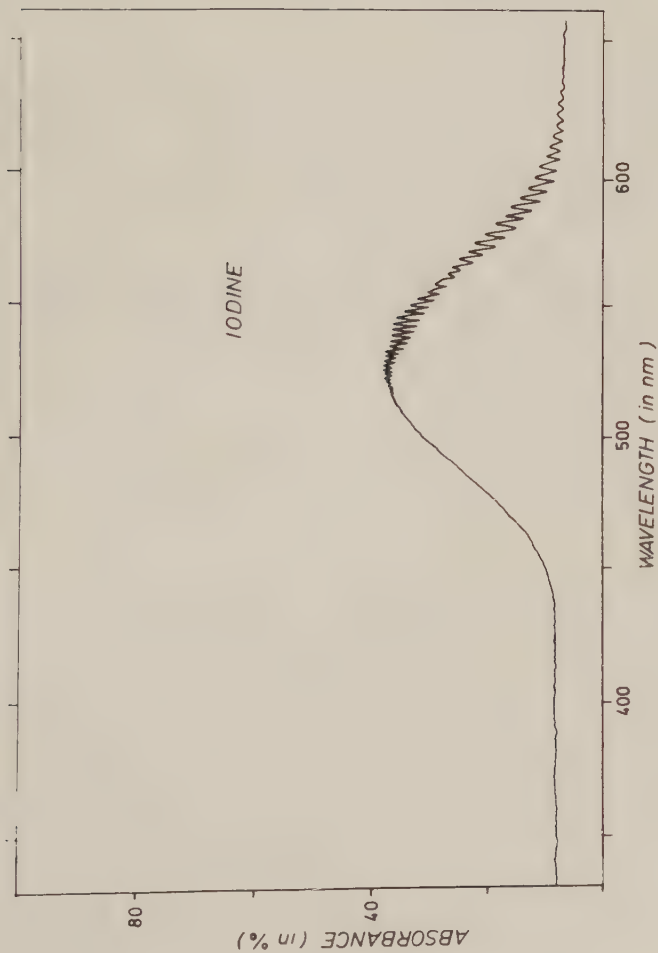


Abb. 44 Absorptionsspektrum von Jod

Stärkste beobachtete Resonanz findet bei der Linie 363,8 nm statt (17,5 im Vergleich zu $N_2=1$). Hier spielen weitere im UV gelegene Elektronenzustände, die in der Gesamt-Absorptionskurve mitenthalten sind, neben dem bei den anderen Halogen- gasen für den Resonanz-Ramaneffekt maßgebenden $^3\pi_{ou}^+$ -Zu- stand eine dominierende Rolle /65-68/.

Die Messungen erlauben jedoch den eindeutigen Schluß, daß bei genügend starker Absorption mit einem Anstieg des Ramanstreu- querschnittes um ca. 2-3 Größenordnungen zu rechnen ist.

Tabelle 6 Relative normierte Ramanstreuquerschnitte der Grundswingungslinien von Chlor, Brom und Jod, bezogen auf die N_2 -Schwingungslinie

Erregerlinie	Chlor	Brom	Jod
514,5	2,5	--	--
488	2,3	3,9	198
457,9	2,6	4,6	182
363,8	2,4	17,5	47
351,1	2,1	12,9	33

8.5 Raman-Streuquerschnitte von reinen Rotationslinien

Bis jetzt wurde ausschließlich über Raman-Streuquerschnitte von Schwingungs- bzw. Schwingungsrotationslinien berichtet. Im Resonanzfall ist von anderen Arbeitsgruppen ebenfalls nur der Schwingungsbereich untersucht worden.

Deshalb wurde das reine Rotations-Ramanspektrum von Brom gemessen und im Abschnitt 5 vorgestellt.

Nachdem die Streuquerschnitte von Schwingungen einiger Halogene bei verschiedenen Wellenlängen gemessen waren, lag es nahe, diese Streuquerschnitte mit denen der reinen Rotationsübergänge zu vergleichen. Bei Schwingungsübergängen wird die gestreute Intensität sowohl vom Hauptwert $(\alpha_{\nu}^{\prime})^2$ als auch von der Anisotropie $|(\gamma)_{\nu}^{\prime}|^2$ des Polarisierbarkeitstensors bestimmt. Bei den depolarisierten Rotationsübergängen ist der Mittelwert gleich Null und die Streuintensität ist nur von der Anisotropie abhängig.

Unterschiedliches Frequenzverhalten der Schwingungsstreuquerschnitte gegenüber den Rotationsstreuquerschnitten läßt deshalb auf ein verschiedenes Frequenzverhalten von Mittelwert und Anisotropie des Polarisierbarkeitstensors schließen. Wie bei den vorherigen Messungen wurde der relative normierte Streuquerschnitt im Vergleich zur Schwingungslinie von N_2 bestimmt. Dabei wurde die integrierte Intensität aller Stokes- und anti-Stokes-Linien mit der integrierten Intensität der Schwingungslinie von N_2 verglichen, entsprechend den früheren Messungen korrigiert und anschließend der Streuquerschnitt bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 vorgestellt.

Tabelle 7 Relative normierte Streuquerschnitte der reinen Rotations-Ramanlinien bei verschiedenen Wellenlängen

Erregerwellenlänge	Relative normierte Streuquerschnitte $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}\right)_{\text{Rot.}}^{\text{rel.}}$		
	Cl_2	Br_2	J_2
351,1	220	260	1400
363,8	140	330	1800
454,5	190	-	-
457,9	190	240	800
465,8	210	260	-
476,5	210	240	-
488,0	-	220	650
496,5	-	280	-
501,7	-	320	-

In diesem Zusammenhang wurde gleichzeitig das Verhältnis der Intensität der reinen Rotationslinien von N_2 (Stokes- und anti-Stokes-Intensität) zur Intensität der Schwingungslinie von N_2 bestimmt, es betrug 15 : 1.

Die Intensität der reinen Rotations-Ramanlinien kann für den Nicht-Resonanzfall über die Anisotropie $|\gamma|^2$ berechnet werden (vgl. Gleichung (18) und (24)):

$$I = I_0 \cdot N_k \cdot (2\pi)^4 \cdot v_0^4 \cdot (7/45) \cdot |\gamma|^2$$

Die optische Anisotropie für N_2 (=6,9) und für Chlor (=26) ist bekannt, und daraus kann $(d\sigma/d\Omega)_{\text{rot}}^{\text{rel}}$ für Chlor berechnet werden, es ergibt sich ein Wert von etwa 200. Vergleicht man diesen Wert mit den Meßwerten von Tabelle 7, so kann man schließen, daß bei Erregung mit den angegebenen Laserlinien kein Resonanzeffekt bezüglich der reinen Rotations-Ramanlinien auftritt. Eine ähnliche Abschätzung kann für die Moleküle Brom und Jod leider nicht durchgeführt werden, da hier die Werte für die optische Anisotropie nicht bekannt sind.

Der sehr große Wert des Streuquerschnitts von Jod läßt allerdings vermuten, daß in diesem Fall ein Resonanzanstieg vorliegen könnte.

Vergleicht man Abb. 45 und 46 oder die Streuquerschnitte von Jod in den Tabellen 6 und 7, so erkennt man deutlich, daß die Intensität der reinen Rotationslinie gegenüber der Intensität der Schwingungslinie beim Übergang zu den kürzeren Wellenlängen des UV-Bereichs stark zunimmt. So beträgt im gemessenen Spektrum von Abb. 45 bei der Erregerlinie 363,8 nm die Intensität der beiden Rotationsflügel etwa das 28-fache gegenüber der Intensität der Schwingungslinie von Jod. Bei Erregung mit der Linie bei 457,9 nm in Abb. 46 ist dieses Verhältnis auf den Wert von etwa 3 abgesunken. Dieser Intensitätswechsel der reinen Rotationslinien läßt sich mit den derzeitigen theoretischen Ergebnissen /70, 71, 72/ nicht in

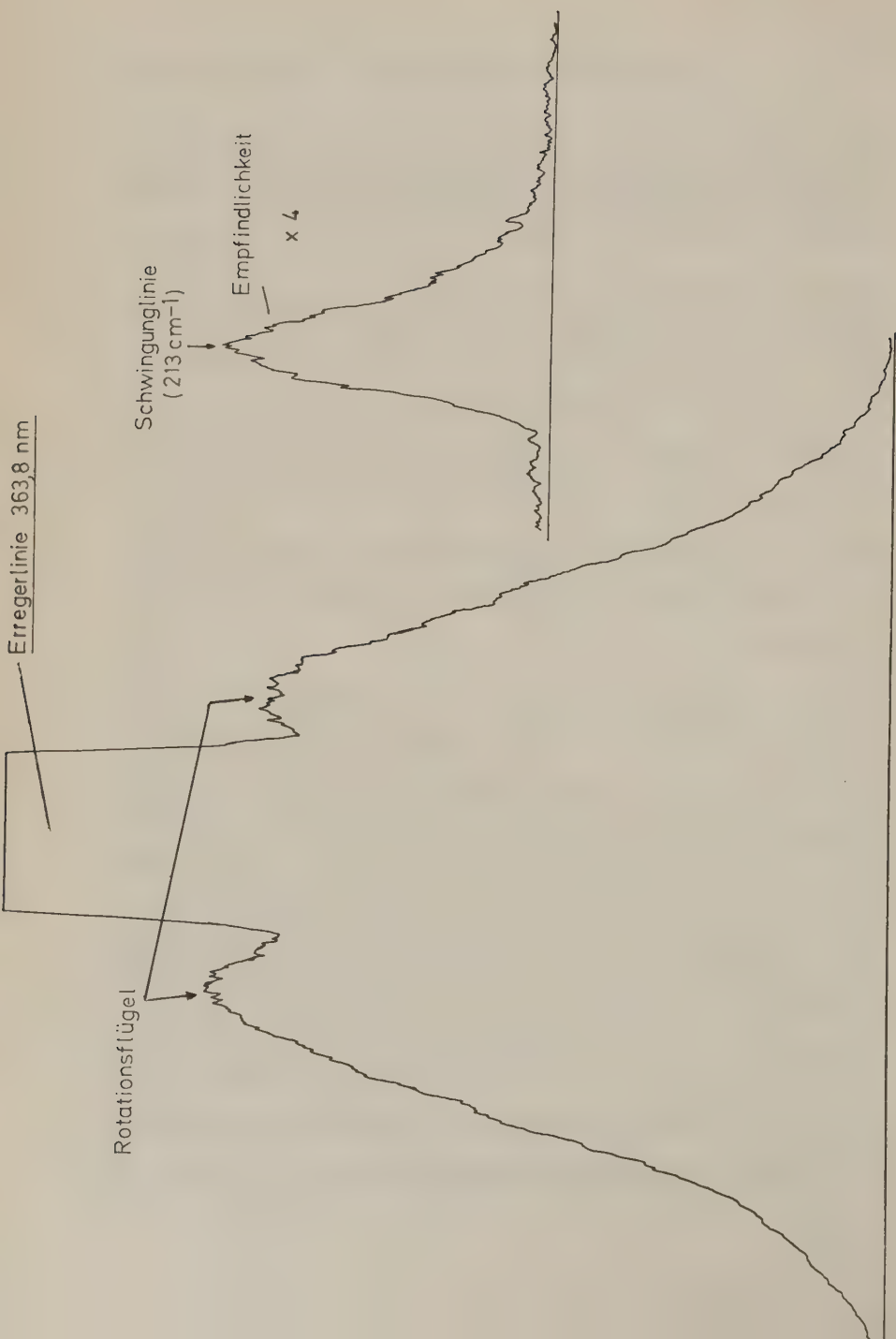


Abb. 45

Intensitätsvergleich zwischen den reinen Rotationslinien und der Schwingungslinien von Jod bei Erregung um UV



Abb. 46

Intensitätsvergleich zwischen den reinen Rotationslinien und der Schwingungslinie von Jod bei Erregung im Sichtbaren

Übereinstimmung bringen und bedarf weiterer Klärung.

9. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Messung der Frequenzen und Intensitäten von Ramanlinien linearer Moleküle in der gasförmigen Phase. Dazu wurde eine Meßapparatur mit photoelektrischer Registrierung aufgebaut, mit der sehr schwache Ramanlinien nachgewiesen werden können.

Zu Beginn dieser Arbeit wird eine kurze Einführung in die Theorie des Ramaneffektes gegeben. Dabei werden neben allgemeinen Grundlagen Berechnungen der Streuintensitäten von frei orientierbaren Systemen und von Schwingungsübergängen vorgestellt (Abschnitt 2). In Abschnitt 3 werden mit Hilfe dieser Rechnungen die Intensitäten von Rotations- und von Schwingungsübergängen des Acetylenmoleküls zusammen mit den Linienlagen bestimmt, um die noch unbekannten Linien des experimentellen Spektrums zuordnen zu können.

So wurden im reinen Rotationsspektrum neben den normalen Linien des S-Zweigs in der Nähe der Erregerlinie zusätzliche Linien beobachtet, die von Übergängen in den angeregten Zuständen der entarteten Knickschwingungen Π_g und Π_u verursacht werden.

In Abschnitt 4 werden die berechneten Linienlagen und Intensitäten mit dem Experiment verglichen. Um diesen Vergleich zu erleichtern, wurde eine Simulation des berechneten Spektrums von Finsterhölzl /9/ durchgeführt. Dazu wurde das berechnete Strichspektrum mit einem experimentell ermittelten

Linienprofil gefaltet und das Ergebnis mit einem vom Computer gesteuerten Plotter dargestellt.

Damit konnte die Struktur des reinen Rotationsspektrums einschließlich der zum ersten Mal gemessenen Übergänge in den angeregten Schwingungszuständen vollständig geklärt werden.

Im Grundzustand sind beim Acetylenmolekül nur Übergänge mit $|\Delta J|=2$ erlaubt. Der Intensitätsverlauf des Rotationsspektrums wird durch die Besetzung der Rotationszustände nach der Boltzmannverteilung und durch die Linienstärken, die proportional zur Quantenzahl J wachsen, bestimmt. Im angeregten Schwingungszustand sind auch $|\Delta J|=1$ Übergänge erlaubt, deren Linienstärken proportional zu $1/J$ abnehmen. Die Anpassung der relativen Intensitäten dieser Übergänge gelingt nicht mit dem gleichen Parameter, der die Intensität der Rotationslinien des Grundzustandes bestimmt. Mit Hilfe der Spektren der Knickschwingungen ν_4 und $2\nu_4$ kann eine Abschätzung dieses Parameters durchgeführt werden.

Die ν_4 -Bande, bei der zum Vergleich zwischen Theorie und Experiment ebenfalls eine Simulation durchgeführt wurde /9/, besteht aus Übergängen von Rotationsniveaus des Grundzustands in die des angeregten Schwingungszustandes $\nu_4 = 1$. Diese Bande setzt sich aus den O, P, Q, R, S-Zweigen zusammen, die durch die l-Typ-Verdopplung gegeneinander verschoben sind. Zusätzlich werden Übergänge von den Niveaus ν_4 und ν_5 in die Niveaus des Obertons $\nu_4 + \nu_5$ berücksichtigt, die zwar kleine, aber doch beobachtbare Beiträge zur Intensität liefern.

Die $2\nu_4$ -Bande, bei der keine Simulation durchgeführt wurde, setzt sich aus Übergängen von Niveaus des Grundzustandes in die des zweifach angeregten Schwingungszustandes $\nu_4=2$ zusammen. Sie besitzt damit die Symmetrie $\Pi_g \times \Pi_g = \Sigma_g^+ + \Delta_g$. In dem zum ersten Mal gemessenen Spektrum sind mehrere Linien zu sehen, die hauptsächlich aus den Q-Zweigen der Banden $2\nu_4$, $3\nu_4 - \nu_4$ und $4\nu_4 - 2\nu_4$ bestehen.

In Abschnitt 5 wird das Ramanspektrum der reinen Rotationen und der Schwingungsrotationsbande von Fluor vorgestellt. Zum Zeitpunkt der Messung war die Anharmonizitätskonstante $\omega_e x_e$ nicht bekannt. Sie konnte durch die Beobachtung der heißen Bande ermittelt werden.

Aus dem reinen Rotationsspektrum des schweren Brommoleküls konnte zum ersten Mal im Ramaneffekt die Rotationskonstante B_e und die Zentrifugaldehnungskonstante D_e bestimmt werden (Abschnitt 6).

In den Abschnitten 7 und 8 werden die Messungen von Raman-Streuquerschnitten vorgestellt. Bisher wurden derartige Messungen fast ausschließlich im sichtbaren Spektralbereich durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit erstreckten sich die Messungen von den sichtbaren Linien des Argon-Ionen-Lasers bis zu den beiden UV-Linien.

Damit kann aus der Wellenlängenabhängigkeit des relativen normierten Raman-Streuquerschnitts ein möglicher Resonanzanstieg nachgewiesen werden.

Ein Übergang vom Nicht-Resonanzfall in den Resonanzfall bei der Änderung zu kleineren Wellenlängen des Erregerlichts trat bei den in Abschnitt 7 gemessenen Gasen mit einiger Wahrscheinlichkeit nur bei SO_2 auf.

In Abschnitt 8 werden Resonanz-Raman-Streuquerschnitte vorgestellt, die in Abhängigkeit von der Erregerwellenlänge und damit der Absorption des Laserlichts gemessen wurden. Dabei konnte der empirische Zusammenhang, je stärker die Absorption, umso größer der Streuquerschnitt, im Falle des Jodmoleküls verifiziert werden. Beim Brommolekül, das bei abnehmender Absorption eine Zunahme des Streuquerschnitts zeigt, kann eine Erklärung gefunden werden, nach der die Interferenz von weiteren, elektronisch angeregten Zuständen berücksichtigt werden muß /65/.

In diesem Abschnitt wird auch zum ersten Mal über die Messung von Streuquerschnitten reiner Rotationen im Resonanzfall berichtet. Aus dem unterschiedlichen Verhalten der Streuquerschnitte von Schwingung und reinen Rotationen bei Änderung der Wellenlänge im Falle des Jodmoleküls kann man auf eine unterschiedliche Dispersion von Mittelwert und Anisotropie der Polarisierbarkeit schließen. Trotzdem ist ein derartiger Anstieg des Streuquerschnitts der reinen Rotationen gegenüber dem der Schwingung beim Übergang zu kürzeren Wellenlängen mit den bisher bekannten theoretischen Ergebnissen nicht ohne weitere Untersuchungen zu deuten.

Literaturverzeichnis

- /1/ J. Brandmüller, H. Moser, Einführung in die Raman-spektroskopie, Steinkopff, Darmstadt (1962)
- /2/ J. Behringer, J. Brandmüller, Z. Elektrochemie 60, 643 (1956)
- /3/ G. Placzek, Rayleigh-Streuung und Ramaneffekt, Marx, Handbuch der Radiologie, 2. Serie, Band 6, Teil 2, Leipzig (1934)
- /4/ G. Placzek, E. Teller, Z. Physik 81, 209 (1933)
- /5/ A.R. Edmonds, 'Angular Momentum in Quantum Mechanics', Princeton University Press 1957
- /6/ L.D. Landau, E.M. Lifschitz, Lehrbuch der theoretischen Physik, Band III, Akademie Verlag Berlin (1965)
- /7/ L.D. Landau, E.M. Lifschitz, Lehrbuch der theoretischen Physik, Band IVa, Akademie Verlag Berlin (1965)
- /8/ K. Altmann, G. Strey, J. Mol. Spectrosc., 44, 571-577 (1972)
- /9/ H. Finsterhölzl, Diplomarbeit, München (1976)
- /10/ Anderson, The Raman Effect, Marcel Dekker Inc., New York (1973)
- /11/ T.A. Wiggins, E.K. Plyler and E.D. Tidwell, J. Opt. Soc. Amer. 51, 1219 (1961)
- /12/ G. Strey, Habilitationsschrift, München (1973)
- /13/ H. Nielsen, Handbuch der Physik, Bd. 37, Springer Verlag Berlin (1959)
- /14/ J.E. Wollrab, 'Rotational Spectra and Molecular Structure', Academic Press, New York and London (1967)

- /15/ Herzberg II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic M., Van Nostrand, New York (1954)
- /16/ H. Fast, H. Welsh, 'High resolution Raman spectra of acetylene', J. Mol. Spectrosc., 41, 203-221 (1972)
- /17/ H. Finsterhölzl, J.G. Hochenbleicher, G. Strey, J. Raman Spectrosc., 6, 13 (1977)
- /18/ H.E. Howard-Lock und B.P. Stoicheff, J. Mol. Spectrosc., 37, 321 (1971)
- /19/ W. Moffitt und A.D. Liehr, Phys. Rev. 106, 1195 (1957)
- /20/ J.A. Topp, H.W. Schrötter, H. Hacker und J. Brandmüller, Rev. Sci. Instr. 40, 1164 (1969)
- /21/ J.A. Topp and W.J. Schmid, Rev. Sci. Instr. 42, 1683 (1971)
- /22/ J.J. Barrett and N.I. Adams, J. Opt. Soc. Am. 58, 311 (1968)
- /23/ R.L. Schwiesow, J. Opt. Soc. Am. 59, 1285 (1969)
- /24/ J.G. Hochenbleicher, Diplomarbeit, München 1970
- /25/ W. Klöckner, Diplomarbeit, München 1971
- /26/ K. Altmann, G. Strey, Z. Naturforsch. 27a, 65 (1972)
- /27/ J.A. Topp, Dissertation, München 1974
- /28/ D. Andrychuk, J. Chem. Phys. 18, 233 (1950)
- /29/ D. Andrychuk, Can. J. Phys. 29, 151 (1951)
- /30/ H.H. Claassen, H. Selig und J. Shamir, Appl. Spectrosc., 23, 8 (1969)
- /31/ G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 1, 2. Aufl., S. 108, Van Nostrand New York (1950)

- /32/ H.G. Edwards, D.A. Long und R. Love, 3. Int. Conf. on Raman Spectroscopy, Reims (1972)
- /33/ G. Di Lonardo and A.E. Douglas, J. Chem. Phys. 56, 5185 (1972)
- /34/ G. Hochenbleicher and H.W. Schrötter, Appl. Spectrosc., 25, 360 (1971)
- /35/ P.J. Hendra and C.J. Vear, Spectrochim. Acta 28A, 1949 (1972)
- /36/ G. Strey, I.M. Mills, J. Mol. Spectrosc. 59, 103 (1976)
- /37/ J.A. Coxon, J. Mol. Spectrosc., 37, 39 (1971)
- /38/ K. Altmann, G. Strey, G. Hochenbleicher, J. Brandmüller, Z. Naturforsch. 27a, 56 (1972)
- /39/ W.F. Murphy, W. Holzer, and H.J. Bernstein, Appl. Spectrosc. 23, 211 (1969)
- /40/ D.G. Fouche and R.K. Chang, Appl. Phys. Lett. 18, 579 (1971)
- /41/ C.M. Penney, L.M. Goldman, M. Lapp, Nature Phys. Science 235, 110 (1972)
- /42/ W.R. Fenner, H.A. Hyatt, J.M. Kellam, and S.P.S. Porto, J. Opt. Soc. Am. 63, 73 (1973)
- /43/ H. Shimizu, T. Kobayashi, and H. Inaba, Ōyōbutsuri (Japan Z. f. angew. Physik) 42, 889 (1973); Optoelectronics 4, 101 (1972)
- /44/ J.M. Hoell, F. Allorio, O. Jarrett, and R.K. Seals, J. Chem. Phys. 58, 2896 (1973)

- /45/ J.M. Cherlow, H.A. Hyatt, T.T. Yang, and S.P.S. Porto, 4th, Intern. Conf. on Raman Spectroscopy, Brunswick, Me., August 1974, paper 1.4.4.
- /46/ C.M. Penney, 4th Intern. Conf. on Raman Spectrosc., Brunswick, Me., August 1974, paper 2.1.27
- /47/ H.W. Schrötter and H.J. Bernstein, J. Mol. Spectrosc. 12, 1 (1964)
- /48/ H.A. Hyatt, J.M. Cherlow, W.R. Fenner and S.P.S. Porto, J. Opt. Soc. Am. 63, 1604 (1973)
- /49/ W. Klöckner, Dissertation, München 1977
- /50/ G.R. Alms, A.K. Burnham and W.H. Flygare, J. Chem. Phys. 63, 3321 (1975)
- /51/ C.M. Penney, R.L.St. Peters, and M. Lapp, J. Opt. Soc. Am. 64, 712 (1974)
- /52/ D.G. Fouche and R.K. Chang, Appl. Phys. Lett. 20, 256 (1972)
- /53/ P.P. Schorygin, L. Kruschinski, Z. Physik 150, 332 (1958)
- /54/ J. Behringer, Z. Elektrochemie 62, 906 (1958)
- /55/ P.P. Schorygin, Pure and Appl. Chemistry 4, 87 (1962)
- /56/ W. Holzer, W.F. Murphy, H.J. Bernstein, J. Chem. Phys. 52, 399 (1970)
- /57/ W. Kiefer, Appl. Spectroscopy 28, 115 (1974)
In diesem Reviewartikel sind zahlreiche Referenzen über den Resonanz-Ramaneffekt in Gasen angegeben.

- /58/ J. Behringer, 'Theories of Resonance Raman Scattering', in R.F. Barrow, D.A. Long, D.J. Millen (Eds.), Molecular Spectroscopy, Vol. 2, The Chemical Society, London 1974, pp. 100-172
- /59/ J. Behringer, Vorlesungsskriptum, München SS 1973 - WS 1974/75, Einführung in die Grundlagen der Resonanz-Ramanspektroskopie
- /60/ J. Behringer, J. Raman Spectroscopy 2, 275 (1974)
- /61/ A.C. Albrecht, J. Chem. Phys. 34, 1476 (1961)
- /62/ E. Menke, Doktorarbeit, München 1973
- /63/ J.A. Coxon, in Molecular Spectroscopy, Vol. 1, R.F. Barrow, D.A. Long, D.J. Millen (Eds.), The Chemical Society, London 1973, pp. 177-228
- /64/ J.G. Calvert, J.N. Pitts, Photochemistry, Wiley, New York (1966), p. 184
- /65/ P. Baierl, Chem. Phys. Letters (im Druck)
- /66/ P. Baierl and W. Kiefer, J. Raman Spectrosc. 3, 353 (1975)
- /67/ J.M. Friedman, D.L. Rousseau, V.E. Bondybey, Phys. Rev. Letters 37, 1610 (1976)
- /68/ J.M. Friedman, R.M. Hochstrasser, Chem. Phys. Letters 32, 414 (1975)
- /69/ N.J. Bridge, A.D. Buckingham, Proc. Roy. Soc. London A 295, 334 (1966)
- /70/ P.F. Williams, D.L. Rousseau, Phys. Rev. Letters 30, 951 (1973)

- /71/ D.L. Rousseau, P.F. Williams, J. Chem. Phys. 64,
3519 (1976)
- /72/ P.F. Williams, A. Fernandez, D.L. Rousseau (im
Druck)

Herrn H.W. Schrötter danke ich für die Anregung zur vorliegenden Arbeit und für sein reges Interesse am Fortgang der Untersuchungen, Herrn J. Brandmüller für die Überlassung eines Arbeitsplatzes sowie für seine Unterstützung beim Lösen mancher Probleme.

Ferner danke ich den Herren J. Behringer, G. Strey, W. Schmid, H. Finsterhölzl, W. Kiefer und W. Klöckner für viele Hinweise, Diskussionen und die gute Zusammenarbeit.

Den Mitarbeitern der Werkstatt der Sektion Physik sei für die sorgfältige Anfertigung zahlreicher Bauteile für die Meßeinrichtungen gedankt.

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und der Europäischen Gemeinschaft gilt mein Dank für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln, durch die diese Untersuchungen ermöglicht wurden.

Lebenslauf

Am 1. Dezember 1942 wurde ich, Josef Gerhard Hochenbleicher, als Sohn des landwirtschaftlichen Baumeisters Josef Hochenbleicher und seiner Ehefrau Barbara, geb. Hörwig, in Fürstenfeldbruck geboren. Dort besuchte ich von 1948 bis 1952 die Volksschule. Im Jahre 1952 trat ich in den humanistischen Zweig der Oberrealschule Fürstenfeldbruck ein. Von 1959 bis 1962 war ich Schüler des Humanistischen Gymnasiums München-Pasing, wo ich im Juni 1962 die Reifeprüfung ablegte.

Nach meiner Wehrdienstzeit von 1962 bis 1964 begann ich an der Universität München im Wintersemester 1964/65 mit dem Studium der Physik, das ich im Dezember 1970 mit der Diplomhauptprüfung abschloß. Die experimentelle Diplomarbeit unter der Anleitung von Herrn Prof. J. Brandmüller hatte das Thema: "Eine Anordnung zur Erregung der Ramanspektren von Gasen und Dämpfen".

Im Wintersemester 1970/71 begann ich mit den experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit, die im Dezember 1975 ihren Abschluß fanden.

